

SÉRIE A, N° 3532

N° D'ORDRE :

4404

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mlle CLAUDE ROCCHICCIOLI

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION INFRA-
ROUGE DE COMPOSÉS MINÉRAUX RENFERMANT
LE GROUPEMENT XO_3 .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON	<i>Président.</i>
WYART	} <i>Examineurs.</i>
BÉNARD	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, n° 3532

N° D'ORDRE :

4404

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mlle CLAUDE ROCCHICCIOLI

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION INFRA-
ROUGE DE COMPOSÉS MINÉRAUX RENFERMANT
LE GROUPEMENT XO_3 .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON *Président.*

WYART } *Examineurs.*

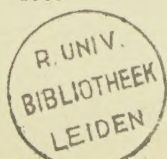
BÉNARD }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PONCIN	T	Mécanique générale
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	QUELET	T	Chimie organique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Micoscopie et Diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHEU	T	Physique (option) (Orsay).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FORIET	T	Calcul des prob. et Physique math.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation.
EPHRAÏMI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Synthèse organique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).	BÉNAUD	T	Chimie minérale.
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	BUYAT	T	Potanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
GUYET	T	Radioélectricité.	PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
			E. ROCH	T	Géologie.

PROFESSEURS (*suite*)

SCHATZMANN	T	Astrophysique.	TONNELAT	Biologie physico - chimique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	VILLE	T Économétrie.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	WILLEMART	Chimie (P. C. B.).
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).	DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZÉY		Génétique.		
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	FREYMANN	T Physique générale.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	GUINOCHE	T Biologie végétale (Orsay).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	M ^{me} JOSIEN	T Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
BRUSSET		Chimie minérale.	ARNOULT	T Electronique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DENY	T Mathématiques (M.G.P.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	G. LUCAS	T Géologie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	ALLARD	Chimie physique.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	BERTHELOT	Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BRICARD	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} ALBE-FESSARD	Psycho-physiologie.
COTTE	T	Physique (Orsay).	FRIEDEL	Physique des solides.
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.	M. JULIA	Étude des molécules organiques complexes.
LA MOITE		Zoologie (E.N.S.).	LENDER	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
OLMER	T	Énergétique générale.	M ^{me} QUINTIN	T Electrochimie.
ROUAULT	T	Physique générale.	MONOT	T Chimie du métabolisme.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	BENOIT	T Physiologie animale.
BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.	DE POSSEL	T Analyse numérique.
BROSSEL	T	Physique atomique.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BUSER		Physiologie comparée.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).	LEMÉE	T Physiologie
CASTAING		Physique générale.	GUÉRIN	T Chimie (M.P.C.).
LURIEN		Minéralogie et cristallographie.		
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).		
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).		
POSSOMPE	T	Zoologie.		
PULLMAN		Chimie théorique.		
TRILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.		

Secrétaire Général Ch. MONIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A mes maîtres, M. Clément Duval et M. Jean Lecomte, membre de l'Académie des Sciences, qui m'ont apporté dans l'exécution du présent travail l'appui constant de leur haute compétence et de leur bienveillant intérêt, j'adresse l'expression de ma plus vive reconnaissance.

M. le Professeur Georges Chaudron, membre de l'Académie des Sciences, a mis à ma disposition de nombreux moyens de travail, et a manifesté à mon égard un intérêt constant ; il a bien voulu présider le jury de cette thèse : je le prie de croire à ma profonde et respectueuse gratitude. Je remercie vivement MM. les Professeurs Jean Wyart, membre de l'Académie des Sciences et Jacques Bénard, qui m'ont fait le grand honneur de juger ce travail.

Je ne saurais oublier Mme J.-P. Mathieu, qui a fort obligeamment laissé à ma disposition un spectromètre infrarouge.

Tous mes remerciements vont également à mes camarades du laboratoire de recherches microanalytiques, qui ont toujours fait preuve d'un esprit d'équipe très actif ; leur amitié constante a également contribué à favoriser mon travail.

ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE COMPOSÉS MINÉRAUX RENFERMANT LE GROUPEMENT XO_3 (*)

Par Mlle CLAUDE ROCCHICCIOLI

INTRODUCTION

La spectrographie d'absorption infrarouge permet d'obtenir des renseignements sur la structure moléculaire. Elle s'applique à tous les états de la matière : solide pulvérulent, cristal, liquide, gaz ou vapeur. L'utilisation des symétries constitue une méthode générale pour l'interprétation des spectres moléculaires. Le choix de plusieurs configurations possibles peut être facilité par la comparaison entre ces deux phénomènes, l'absorption et la diffusion. On peut aussi interpréter de cette façon les spectres de cristaux : il convient alors de considérer non plus la symétrie propre d'un groupement, mais celle qu'il possède dans la maille cristalline. En outre les fréquences de vibration se trouvent modifiées lorsqu'on remplace un atome d'un groupement par l'un de ces isotopes. Ce phénomène est particulièrement décelable dans le cas du remplacement de l'hydrogène par le deutérium : les fréquences des vibrations pour lesquelles l'hydrogène joue un rôle prépondérant, se trouvent abaissées dans un rapport qui ne peut dépasser $\sqrt{2}$.

Nous avons entrepris l'étude par spectrographie d'absorption infrarouge de composés minéraux renfermant le groupement XO_3 , dans le but de préciser leurs structures, et de relier, dans la mesure du possible, chaque bande observée à un mode de vibration déterminé.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

Nous avons utilisé des spectrographes Perkin-Elmer, modèles 12 C et 21, munis de prismes en bromure de césium, chlorure de sodium, fluorure de lithium et fluorure de calcium, ce qui nous a permis d'explorer la région spectrale allant de 300 à 4 000 cm^{-1} . Les substances ont été étudiées à l'état de poudre finement broyée, étalée sur une lamelle transparente recouverte d'une deuxième lamelle. Nous avons souvent utilisé de la vaseline, de l'huile de paraffine ou de l'hexachlorobutadiène, pour obtenir une couche homogène. Les cuves des corps déliquescents et des corps deutérés ont été effectuées dans un caisson hermétique à l'air humide.

Pour déshydrater les corps étudiés, nous avons utilisé une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Nous chauffons une quantité de substance de 200 à 300 mg. à 50°, 100°, 150° ou 300° heure; nous portons en abscisses les températures, et en ordonnées les poids; un palier, parallèle à l'axe des abscisses, indique que le corps garde un poids constant dans un certain intervalle de température.

Le présent travail comporte cinq chapitres, dans lesquels nous étudions successivement les chlorates, bromates, iodates, sulfites et sélénites métalliques.

CHAPITRE PREMIER

Chlorates.

Étude générale. — Les spectres de rayons X de chlorates alcalins indiquent que l'ion ClO_3^- possède la structure d'une pyramide assez aplatie. Les atomes d'oxygène sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral, l'atome de chlore étant sur l'axe de ce triangle. La maille cristalline contient plusieurs molécules : celle du chlorate de potassium deux, celle du chlorate de sodium quatre, celle du chlorate d'argent huit, etc. (1).

G. Schaefer et M. Schubert (2), par des mesures faites par réflexion infrarouge sur des cristaux de chlorates alcalins, observent trois maximums à 961, 625 et 500 cm^{-1} . G. Laski (3) indique deux maximums supplémentaires vers 400 et 120 cm^{-1} . En absorption infrarouge, nous relevons les travaux de M. Parodi (4), N. Duveau (5), A. K. Ramdas (6), F. A. Miller et G. H. Wilkins (7). Duveau étudie toute une série de chlorates métalliques (entre 600 et 1 800 cm^{-1}); les autres se bornent à l'étude de chlorates alcalins.

Dans le domaine de la diffusion Raman, nous citerons de nombreux travaux, se rapportant à des spectres de solutions aqueuses et de cristaux de chlorates métalliques : R. G. Dickinson et R. T. Dillon (8),

A. Silveira (9), S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu (10), C. S. Venkateswaran (11), P. Daure (12), C. Schaefer, F. Matossi et H. Aderhold (13), P. Krisnamurti (14), M. Rolla (15), A. Rousset, J. Laval et R. Lochet (16), H. Siebert (17). Le spectre le plus complet d'un cristal de chlorate de sodium a été réalisé par Rousset, Laval et Lochet (16).

Il est admis, d'après ces résultats, que les ions ClO_3^- ont en solution aqueuse la symétrie C_{3v} . Dans cette hypothèse, on doit observer quatre vibrations fondamentales, représentées par les modèles de la figure 1. ν_1 est la vibration de valence symétrique, ν_2 la vibration de déformation symétrique, ν_3 la vibration de valence antisymétrique, ν_4 la vibration de déformation antisymétrique. Les vibrations ν_1 et ν_2 sont simples (type A), et les vibrations ν_3 et ν_4 doubles dégénérées (type E). Ces quatre vibrations sont toutes actives en absorption et en diffusion.

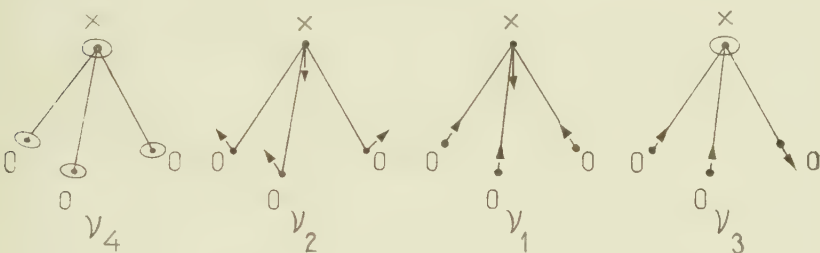


Fig. 1. — Modes de vibrations d'un groupement XO_3 pyramidal.

Ces considérations sont valables pour l'ion ClO_3^- en solution, où les molécules sont libres, mais non pour les cristaux. Pour ces derniers, il faut, pour pouvoir dénombrer les fréquences propres, tenir compte non seulement de celles des molécules isolées, mais encore de celles qui peuvent provenir du couplage des vibrations des molécules contenues dans la maille cristalline. J.-P. Mathieu et L. Couture (18) ont étudié en détail le dénombrement des oscillations d'un cristal de chlorate de sodium, à partir des données expérimentales de Rousset, Laval et Lochet (16). Le chlorate de sodium appartient à la symétrie T_4 , avec quatre molécules dans la maille, ce qui conduit par couplage aux types de vibrations internes 2 (A), 2 (E) et 6 (F). Vers les hautes fréquences, ν_1 donne naissance à une forte raie à 936 cm^{-1} , ν_2 fournit une raie de type A et une raie de type F ($617\text{--}625$); le triplet E + F + F ($963\text{--}968\text{--}984\text{ cm}^{-1}$) montre l'effet du couplage sur la vibration ν_3 (984 cm^{-1} en solution); enfin, ν_4 provient de E + F ($480\text{--}487$); H. Poulet (19) explique la présence de la raie $1\,026\text{ cm}^{-1}$, qui n'est pas active en absorption.

Tous ces résultats nous permettent de conclure que, en solution, les oscillations fondamentales des ions ClO_3^- sont caractérisées par les

nombre suivants : 932 (ν_1), 613 (ν_2), 982 (ν_3) et 479 (ν_4) cm^{-1} , d'après (17). Nous prévoyons par ailleurs que les spectres de cristaux doivent être plus complexes en raison du couplage des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline.

Préparation des chlorates. — Nous avons utilisé quelques produits commerciaux : les chlorates de sodium, potassium, baryum et strontium. Par ailleurs, nous avons préparé les chlorates au moyen de deux méthodes : a) *action de l'acide chlorique sur un carbonate ou un oxyde métallique*, ce qui a donné les chlorates d'argent AgClO_3 , de calcium $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de plomb $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) *double décomposition entre le chlorate de baryum et un sulfate métallique*, ce qui a permis de préparer les sels de : magnésium $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zinc $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cadmium $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nickel $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cobalt $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, chrome $\text{Cr}(\text{ClO}_3)_3$ et néodyme $\text{Nd}(\text{ClO}_3)_3$.

La plupart de ces chlorates sont abandonnés à la cristallisation sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, et se montrent très déliquescents.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons effectué (53) les spectres d'absorption infrarouge de ces divers chlorates. Leurs maximums d'absorption sont indiqués, en cm^{-1} , dans le tableau I.

TABLEAU I

Na :	478 (F)	619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
K :	479 (F)	619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
Mg :	478 (m)	499 (m)	609 (F)	915 (m)	958 (m)
Ca :	478 (F)	493 (f)	626 (m)	938 (m)	975 (f)
Sr :	471 (m)	505 (F)	610 (F)	921 (F)	951 (F)
Ba :	483 (m)	503 (F)	605 (TF)	921 (F)	955 (F)
Cr :	481 (F)	495 (F)	610 (TF)	915 (F)	954 (TF)
Nd :	478 (F)	498 (F)	607 (TF)	912 (F)	952 (m)
Co :	479 (f)	498 (m)	610 (m)	892 (m)	950 (F)
Ni :	478 (F)		609 (f)	935 (F)	965 (TF)
Cu :	458 (m)	480 (f)	609 (f)	935 (F)	967 (TF)
Ag :	470 (F)	493 (F)	612 (TF)	935 (F)	967 (TF)
Zn :	478 (F)	498 (m)	607 (TF)	934 (F)	965 (TF)
Cd :	478 (F)	501 (m)	607 (F)	934 (m)	968 (TF)
Pb :	467 (f)	490 (f)	602 (F)	935 (F)	966 (TF)

Comme on opère sur des cristaux et non sur des solutions, on doit s'attendre au couplage des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline. On ne connaît pas le nombre de molécules dans la maille pour tous les chlorates étudiés, et, on ne peut en général faire

à l'avance le dénombrement des fréquences fondamentales ; on peut malgré tout aboutir aux résultats suivants :

— la vibration ν_1 de valence symétrique (932 cm^{-1} pour les solutions) donne naissance à une bande forte que l'on peut situer en moyenne à 930 cm^{-1} ; la vibration ν_2 de déformation symétrique (610 cm^{-1} pour les solutions) se manifeste par une bande d'absorption variant de 602 à 626 cm^{-1} ; la vibration ν_3 de valence antisymétrique (double dégénérée) (984 cm^{-1} pour les solutions) fournit toujours deux bandes à 970 et 990 cm^{-1} , en raison du couplage ; la vibration ν_4 de déformation antisymétrique (double dégénérée) (479 cm^{-1} en solution) conduit en général à deux bandes vers 480 - 500 cm^{-1} , à cause du couplage.

En résumé, les ions ClO_3^- se présentent sous la forme de pyramides triangulaires (symétrie C_{3v}). Les spectres d'absorption infrarouge d'une quinzaine de chlorates ont permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. Les nombres d'ondes de ces vibrations sont les suivants : 930 (ν_1), 610 (ν_2), 970 - 990 (ν_3) et 480 (ν_4) cm^{-1} , ce qui représente un excellent accord avec les spectres de diffusion.

On peut remarquer que les chlorates hydratés se comportent comme les chlorates anhydres. Nous verrons, par la suite, qu'il n'en est pas ainsi pour les bromates et les iodates, et que l'eau de cristallisation joue un rôle très important dans leurs spectres d'absorption infrarouge.

CHAPITRE II

Bromates.

Étude générale. — L'examen aux rayons X de bromates alcalins a montré que les ions BrO_3^- sont pyramidaux. Les trois atomes d'oxygène occupent les sommets d'un triangle équilatéral ; l'atome de brome est sur l'axe de ce triangle. Le bromate de potassium ne comporte qu'une molécule dans la maille cristalline ; le bromate de sodium quatre (20).

Les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses ou de cristaux de bromates ont été étudiés par de nombreux auteurs : P. Krishnamurti (14), raies 770 et 842 cm^{-1} pour des solutions aqueuses de bromates ; C. Schaefer, F. Matossi et H. Aderhold (13), raies 357 , 370 , 799 et 836 cm^{-1} pour des cristaux de bromate de sodium ; R. G. Dickinson et R. T. Dillon (8), raies 367 et 810 cm^{-1} pour une solution de bromate de sodium ; S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu (10), dépolarisation des raies Raman et structure des ions bromates (806 , 421 et 356 cm^{-1}) ; H. Siebert (17), 805 (ν_1), 418 (ν_2), 830 (ν_3) et 356 (ν_4) cm^{-1} ;

M. Rolla (15), étude de bromates de cations bivalents (Mg et Zn) ; J.-P. Mathieu et L. Couture (18), dénombrement des fréquences des bromates de sodium, magnésium et zinc ; H. Poulet (19), anomalies du spectre Raman du bromate de sodium.

Pour les mesures dans l'infrarouge, nous relevons les travaux de : C. Schaefer et M. Schubert (2), maximums de réflexion vers $12\ \mu$ et $23\ \mu$; G. Laski (3), vibration de BrO_3^- obtenue théoriquement vers $36\ \mu$, par extrapolation de courbes réalisées pour les nitrates, carbonates et chlorates ; M. Parodi (4), maximums d'absorption à $800\ (\nu_1)$, $434\ (\nu_2)$, $820\ (\nu_3)$ et $344\ (\nu_4)\ \text{cm}^{-1}$; F. A. Miller et C. H. Wilkins (7), $807\ \text{cm}^{-1}$ pour le bromate de sodium ; C. Schaefer et F. Matossi (21), bande de $820\ \text{cm}^{-1}$ pour des cristaux de bromate de sodium.

Dans tous ces travaux, on admet que les ions BrO_3^- possèdent en solution la symétrie C_{3v} , et présentent de ce fait quatre vibrations fondamentales (voir chap. I^{er}), dont les nombres d'ondes sont donnés en moyenne par : $805\ (\nu_1)$, $418\ (\nu_2)$, $830\ (\nu_3)$ et $356\ (\nu_4)\ \text{cm}^{-1}$.

Pour les cristaux de bromates, le nombre de molécules dans la maille étant généralement supérieur à l'unité, il y a couplage des oscillations. Ainsi, le bromate de sodium NaBrO_3 possède la symétrie T_4 comme le chlorate de sodium, ce qui conduit par couplage aux types de vibrations internes 2 (A), 2 (E) et 6 (F). J.-P. Mathieu et L. Couture (18) font ainsi les attributions suivantes dans le spectre d'un cristal de bromate de sodium ; ν_1 donne naissance à une forte raie à $795\ \text{cm}^{-1}$; ν_2 fournit une raie de type F à $445\ \text{cm}^{-1}$ (la raie de type A manque) ; ν_3 provient de E + F à $357\text{-}376\ \text{cm}^{-1}$, la deuxième raie F n'apparaissant pas ; ν_4 n'est pas observée dans le spectre Raman des solutions ; par contre, on la décele dans le spectre d'absorption infrarouge des cristaux (21) à $820\ \text{cm}^{-1}$; le spectre Raman du cristal montre une raie très faible à $822\ \text{cm}^{-1}$, de type non déterminé. Dans ce même article, les auteurs étudient les spectres de diffusion de cristaux de bromates de magnésium et de zinc : les dédoublements résultant des couplages ne se produisent que très incomplètement.

Préparation des bromates. — Les produits de départ sont les bromates de sodium et de potassium et l'acide bromique.

a) *Action de l'acide bromique sur un carbonate métallique.* — Nous obtenons ainsi les sels de : calcium $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, magnésium $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$, cuivre $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$, plomb $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et zinc $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$.

b) *Double décomposition entre le bromate de sodium (ou de potassium) et un sel métallique.* — Nous préparons ainsi le bromate d'argent AgBrO_3 et le bromate de baryum $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

c) *Double décomposition entre le bromate de baryum et un sulfate métallique.* — Le bromate de baryum étant légèrement soluble

(800 mg dans 100 ml d'eau) on a pu, en opérant en solutions diluées, préparer les bromates de cobalt et de nickel, $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Thermogravimétrie. — Nous avons étudié les courbes de thermolyse de ces divers bromates à l'aide d'une thermobalance Chévenard. D'une manière générale, les bromates ne sont jamais stables au-delà

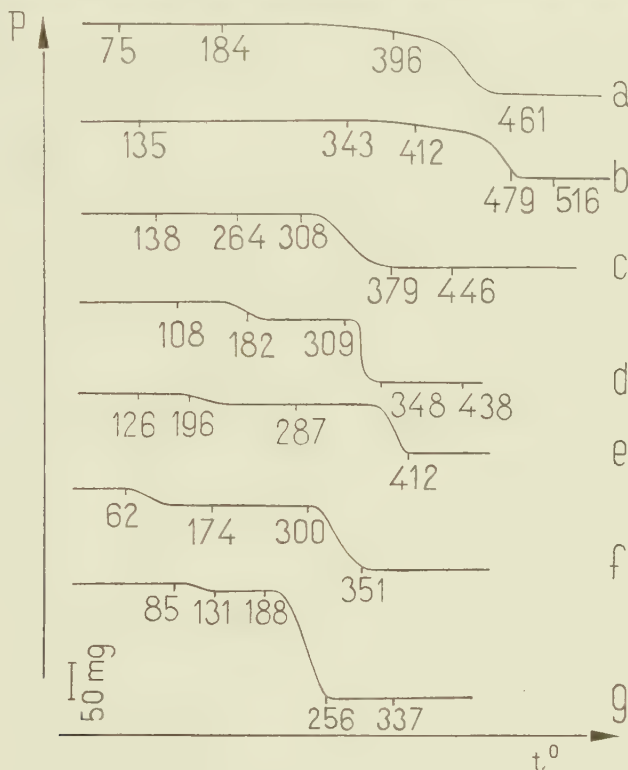


Fig. 2. — Courbes de thermolyse des bromates : (a) de sodium, (b) de potassium, (c) d'argent, (d) de calcium, (e) de baryum, (f) de strontium, (g) de plomb.

de 350° . Ils perdent leur oxygène, et se transforment, suivant le cation, en : bromure (sels de sodium, potassium, argent, baryum, calcium, strontium), oxyde avec dégagement de brome (sels de cobalt, nickel, zinc, magnésium, plomb), oxyde et bromure (sel de cuivre). Les bromates monohydratés (baryum, calcium, strontium, plomb) perdent facilement leur molécule d'eau de cristallisation par chauffage à $150^\circ/\text{heure}$ (voir fig. 2). Les bromates hexahydratés (cobalt, nickel,

magnésium, zinc et cuivre), chauffés assez rapidement (150°/heure), se déshydratent et se décomposent avant d'avoir perdu toute leur eau de cristallisation, avec perte de brome et d'oxygène ; il reste alors dans le creuset l'oxyde correspondant (voir fig. 3). Lorsque l'on chauffe plus lentement (50 ou 100° heure), on peut mettre en évidence des hydrates

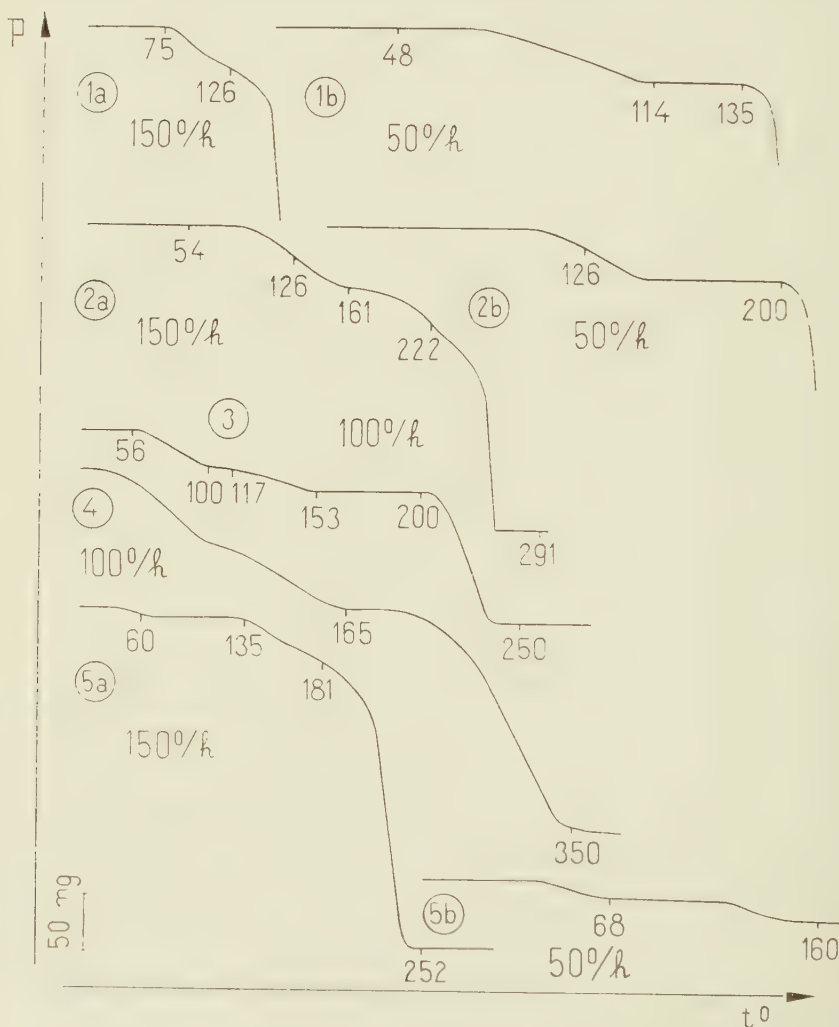


Fig. 3. — Courbes de thermolyse de bromates hexahydratés : (1 a) et (1 b) de cobalt, (2 a) et (2 b) de nickel, (3) de zinc, (4) de magnésium, (5 a) et (5 b) de cuivre.

intermédiaires, qui sont en général des bihydrates (sauf pour le bromate de zinc, qui donne un monohydrate) (voir fig. 3). Si l'on continue de chauffer, le bromate se décompose avec perte de brome et d'oxygène, avant l'élimination complète des deux dernières molécules d'eau. On n'obtient jamais de palier correspondant au bromate anhydre. Nous avons réussi à obtenir les bromates anhydres de cobalt et de nickel en maintenant sous vide les hexahydrates (en présence d'anhydride phosphorique), à la température de 50° - 60° .

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons réalisé les spectres d'absorption infrarouge de ces divers bromates entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (54). Nous avons voulu obtenir les bromates hexadeutérés et bideutérés de cobalt, nickel, magnésium, zinc et cuivre. Pour cela, nous avons déshydraté partiellement les hexahydrates ; puis, nous les avons placés dans une enceinte renfermant de la vapeur d'eau lourde. L'échange se produit, et conduit à l'hexahydrate. Pour obtenir le bideutérate correspondant, nous avons chauffé l'hexadeutérate dans le four de la thermobalance, à raison de 100° heure jusqu'au palier du bideutérate.

Nous présentons, dans le tableau II, les spectres d'absorption infrarouge des bromates entre 300 et $1\,800\text{ cm}^{-1}$ (nombres d'ondes en cm^{-1}).

Nous observons que bien des bromates présentent plus de bandes que ne le laisse prévoir la théorie. D'après les résultats obtenus, nous pouvons classer les bromates étudiés en deux catégories : d'une part, les bromates anhydres et monohydratés, et, d'autre part, les bromates hexahydratés.

TABLEAU II

Na :	366 (F)		444 (F)			802 (F)		826 (F)	
K :	358 (F)		429 (F)			780 (F)	792 (F)	825 (F)	
Mg :	356 (F)	399 (F)	422 (F)	481 (F)	658 (m)	763 (f)	807 (m)	823 (f)	
Ca :		384 (F)	444 (F)		763 (m)	787 (F)	801 (m)	818 (f)	837 (m)
Sr :	367 (F)	398 (f)	442 (F)			776 (F)		820 (m)	831 (F)
Ba :	361 (F)	387 (F)	435 (F)			784 (F)		810 (m)	816 (F)
Ni :	357 (F)		430 (F)	492 (F)	695 (F)	779 (F)	796 (F)	820 (f)	872 (m)
Co :	357 (F)		418 (F)	512 (f)	675 (F)	778 (F)	797 (F)		855 (m)
Cu :				495 (f)			799 (F)	823 (m)	
Zn :	358 (F)		422 (F)	489 (f)	671 (m)		805 (F)	823 (f)	829 (f)
Ag :	354 (F)	386 (F)	435 (F)		762 (F)	788 (F)	799 (m)		
Pb :	364 (F)		442 (F)				798 (F)	829 (F)	

a) **Bromates anhydres et monohydratés.** — Il s'agit des bromates de sodium, potassium, argent, baryum, calcium, strontium et plomb. Nous observons dans leurs spectres quatre régions principales d'absorption. Par comparaison avec les spectres de diffusion Raman, nous pou-

vous penser qu'elles correspondent aux quatre vibrations fondamentales qu'on doit attendre dans l'hypothèse de la symétrie C_{3v} (voir fig. 1). ν_1 donne naissance à la bande située vers $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$; ν_2 à la bande située en moyenne à 435 cm^{-1} ; ν_3 à celle de 825 cm^{-1} et ν_4 à celle de 355 cm^{-1} . On observe parfois des dédoublements vraisemblablement dus aux couplages des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline. La vibration ν_3 n'apparaît pas dans le spectre du bromate d'argent, et on y observe par contre une bande à 762 cm^{-1} , qui pourrait être due au couplage.

D'une manière générale, les spectres d'absorption infrarouge concordent bien avec les spectres de diffusion Raman, et confirment la structure pyramidale des ions BrO_3^- .

b) Bromates hydratés. — Nous avons étudié les bromates de cobalt, nickel, magnésium, zinc et cuivre, cristallisés avec six molécules d'eau, qui forment un octaèdre autour de l'atome de métal. Déshydratés partiellement, ils conduisent aux dihydrates correspondants. Dans le tableau III, on peut lire les nombres d'ondes (en cm^{-1}) relevés dans les spectres des hexahydrates.

Dans la région des vibrations fondamentales de l'ion BrO_3^- , on décèle, d'une part, des bandes qui concordent avec celles des bromates anhydres et, d'autre part, deux ou trois bandes supplémentaires (en italique dans le tableau III). Puis, entre $1\,600$ et $4\,000\text{ cm}^{-1}$, on observe les vibrations dues aux molécules d'eau. Les bromates de cobalt, nickel et magnésium montrent, dans la région des vibrations de valence, une très forte absorption vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'une eau assez liée, et, dans la région des vibrations de déformation, une forte bande vers $1\,680\text{ cm}^{-1}$. Par contre, le bromate de zinc montre deux maximums très forts à $3\,450$ et $3\,510\text{ cm}^{-1}$, indiquant une eau assez peu liée. Ces bandes se déplacent par deutération avec des rapports variant de 1,33 à 1,36 (voir fig. 4).

TABLEAU III

Co : 357 (F)	418 (F)	<i>512 (f)</i>	<i>675 (F)</i>	778 (F)	797 (F)		855 (m)
Ni : 357 (F)	430 (F)	<i>492 (F)</i>	<i>695 (F)</i>	779 (F)	796 (F)	820 (f)	872 (m)
Mg : 356 (F)	399 (F)	432 (f)	<i>481 (F)</i>	<i>658 (m)</i>	<i>763 (f)</i>	807 (m)	823 (f)
Zn : 358 (F)		422 (F)	<i>489 (f)</i>	<i>671 (m)</i>	805 (F)	823 (f)	829 (f)
Cu :		<i>495 (f)</i>		799 (F)	823 (m)		
Co : 1 675 (F)	3 290 (F)	3 460 (f)					
Ni : 1 680 (F)	3 280 (F)						
Mg : 1 665 (F)	3 300 (F)	3 500 (f)					
Zn : 1 625 (F)	3 450 (F)	3 510 (F)					
Cu : 1 645 (F)	3 165 (F)	3 365 (F)	3 475 (F)				



Fig. 4. — Spectres d'absorption infrarouge de bromates hexa- et bihydratés, et de leurs homologues deutérés, entre 1 000 et 3 600 cm^{-1} .

Considérons maintenant les bihydrates. Voici, tableau IV, les positions des bandes (en cm^{-1}) relevées dans leurs spectres entre 300 et 4 000 cm^{-1} . On observe, du moins chez les bromates de cobalt et de nickel, les bandes caractéristiques des bromates, et quelques bandes

supplémentaires (en caractères gras et en italique dans le tableau IV). On remarque que l'eau se montre moins liée pour les bihydrates (cobalt et nickel), que pour les hexahydrates correspondants. Le bromate de zinc monohydraté est, au contraire, caractérisé par une eau plus liée (voir fig. 4, les déplacements par deutération).

Il reste à interpréter les bandes supplémentaires observées dans la région de basses fréquences (300 à 900 cm^{-1}). Certaines de ces bandes disparaissent par déshydratation et la plupart se déplacent par deutération. Nous pensons que leur origine est due à l'eau et qu'elles correspondent à des rotations gênées de la molécule. Ces fréquences de rotation gênée se produisent parce que les molécules d'eau ne peuvent tourner librement à l'état solide. Leurs positions ont été signalées par divers auteurs, et varient suivant les conditions expérimentales (22).

TABLEAU IV

Co :	360 (F)	425 (F)	465 (F)	568 (tf)	675 (m)	777-788 (F)	823 (F)
Ni :	358 (m)	429 (f)	486 (F)		625 (f)	779 (F)	829 (F)
Mg :	370 (m)		465 (F)	559 (tf)	671 (m)	775 (f)	816 (F)
Zn :			470 (F)		671 (f)	768 (m)	808 (F)
							823 (m)
Co :	1 644 (F)	3 348 (F)			3 425 (F)		
Ni :	1 652 (F)	3 270 (m)			3 380 (F)		
Mg :	1 650 (F)	3 250 (m)	3 325 (m)		3 472 (F)		
Zn :	1 640 (F)	3 230 (m)	3 333 (F)		3 450 (F)		
Cu :	1 645 (F)	3 235 (F)			3 365 (m)		

Le bromate de cobalt présente ainsi trois bandes manifestement dues à l'eau : la première à 855 cm^{-1} , qui n'existe plus dans le spectre du bihydrate et qui se déplace par deutération à 584 cm^{-1} , la deuxième à 675 cm^{-1} qui émigre par deutération à 519 cm^{-1} et la troisième à 512 cm^{-1} , que l'on n'observe plus dans le spectre du corps deutéré (elle peut se trouver confondue avec les bandes des bromates) (voir fig. 5). D'une façon analogue, le bromate de nickel hexahydraté présente trois bandes supplémentaires : la première à 872 cm^{-1} , qui disparaît par déshydratation et se déplace par deutération à 600 cm^{-1} , la deuxième à 695 cm^{-1} qui émigre par deutération à 535 cm^{-1} et la troisième à 492 cm^{-1} qui disparaît par deutération. Enfin, dans le spectre du bromate de magnésium hexahydraté, on observe aussi trois bandes qui se comportent de la même façon : la première à 763 cm^{-1} qui disparaît par déshydratation et se déplace par deutération à 572 cm^{-1} , la deuxième à 658 cm^{-1} qui émigre par deutération à 510 cm^{-1} et la troisième à 481 cm^{-1} qui n'existe plus dans le spectre du corps deutéré (voir fig. 5).

Le bromate de zinc hexahydraté peut être mis à part : il est caractérisé par une eau moins liée, et par deux bandes supplémentaires, dues

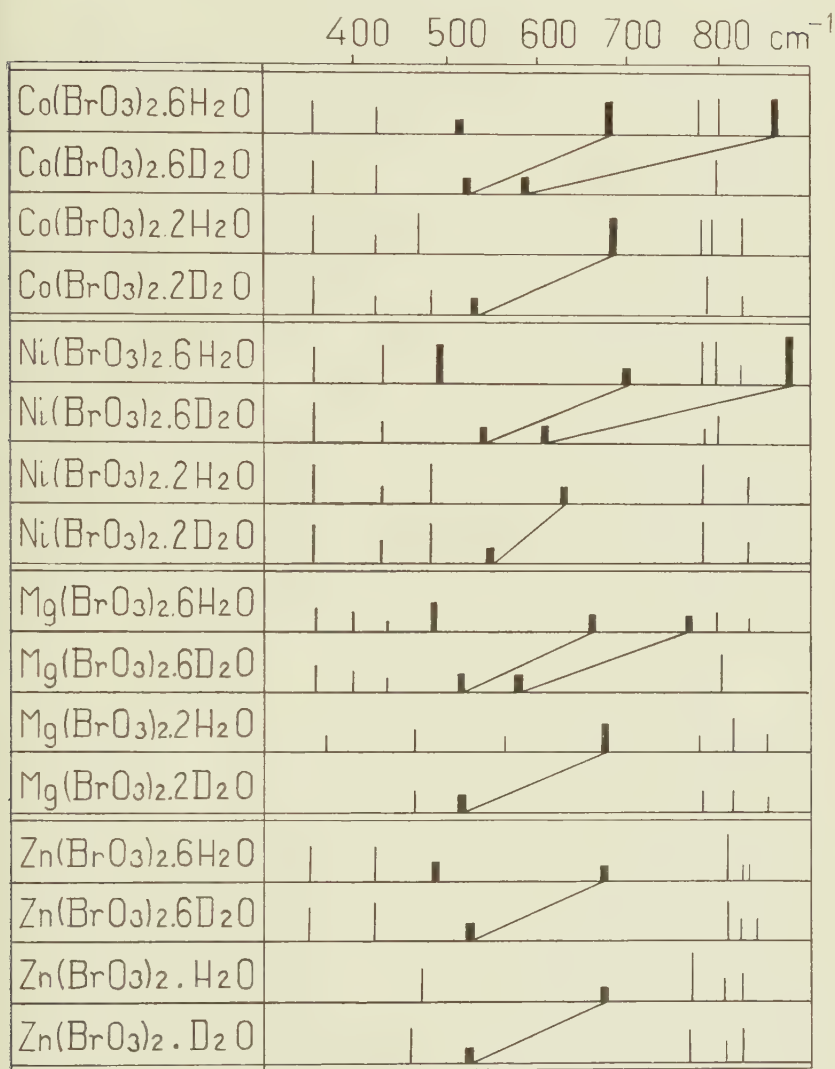


Fig. 5. — Spectres d'absorption infrarouge de bromates hexa- et bihydratés, et de leurs homologues deutérés, entre 300 et 900 cm^{-1} .

à la rotation gênée de l'eau ; l'une à 671 cm^{-1} , qui se déplace par deutération à 527 cm^{-1} et l'autre à 489 cm^{-1} qui disparaît par deutération (voir fig. 5).

Considérons maintenant les bihydrates. Parmi leurs bandes supplé-

mentaires, il en est une qui ne paraît pas être due à l'eau : celle située vers $465\text{--}486\text{ cm}^{-1}$ (en caractères gras dans le tableau IV). En effet, on la retrouve à la même place, aussi forte, dans les spectres des corps deutérés. Elle provient peut-être de couplages ou de combinaisons entre la bande 355 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau (vers 120 cm^{-1}). Par contre, la bande située vers 670 cm^{-1} se déplace par deutération et peut s'expliquer par une rotation gênée. Quant aux deux bandes très faibles de 568 et 559 cm^{-1} des bromates de cobalt et de magnésium, elles n'existent plus dans les corps deutérés ; elles sont peut être dues à l'eau, mais il subsiste un doute sur leur origine (voir fig. 5).

Le bromate de cuivre se présente différemment : aucune bande dans la région de basses fréquences, et deux bandes dans la région de hautes fréquences ; l'une à 799 cm^{-1} peut correspondre à ν_1 , et l'autre à 823 cm^{-1} à ν_3 .

En résumé, les spectres d'absorption infrarouge des bromates anhydres concordent bien avec les spectres de diffusion Raman, et confirment la structure pyramidale des ions BrO_3^- . Les quatre vibrations fondamentales sont : ν_1 $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, ν_2 435 cm^{-1} , ν_3 825 cm^{-1} et ν_4 355 cm^{-1} . Les bromates hexahydratés et les bromates bihydratés correspondants présentent quelques bandes supplémentaires, attribuables à la rotation gênée de l'eau.

CHAPITRE III

Iodates.

Étude générale. — L'étude par rayons X d'iodates alcalins montre que l'anion des iodates possède une forme pyramidale, comme celui des chlorates et des bromates (23). L'iodate de lithium se comporte différemment des autres iodates alcalins en ne montrant pas d'ions IO_3^- séparés (24).

Nous avons peu de renseignements sur les spectres de diffusion Raman. C. S. Venkateswaran (25) étudie des iodates alcalins (lithium, sodium et potassium), en solutions aqueuses, et trouve des raies qu'il identifie avec les oscillations de la forme pyramidale de molécules du type AX_3 . De même, S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu (10) arrivent à la conclusion que les ions IO_3^- sont pyramidaux, en étudiant des solutions d'iodates alcalins. H. Siebert (17) identifie ν_1 à 790 cm^{-1} , ν_2 à 360 cm^{-1} , ν_3 à 820 cm^{-1} et ν_4 à 326 cm^{-1} . P. Krisnamurti (14) réalise le spectre de diffusion d'un cristal d'iodate de potassium : 733 , 751 , 784 et 808 cm^{-1} .

Dans le domaine de l'absorption infrarouge, nous relevons les travaux de F. A. Miller et C. H. Wilkins (7), et M. Parodi (4) qui fait les identifications suivantes pour un iodate alcalin : ν_1 780, ν_2 357, ν_3 793 et ν_4 322 cm^{-1} .

D'une manière générale, toutes ces études sur les iodates alcalins aboutissent au même résultat : l'ion IO_3^- est pyramidal comme les ions ClO_3^- et BrO_3^- .

Préparation des iodates. — Nous avons utilisé quelques produits commerciaux, les iodates de sodium et de potassium, et l'acide iodique.

Nous avons obtenu l'iodate de lithium en attaquant le carbonate de lithium par une solution d'acide iodique.

Les autres iodates étant insolubles, nous les avons préparés par double décomposition entre un iodate alcalin (ou l'acide iodique) et un sel du métal. Nous avons pu ainsi disposer des sels de : magnésium $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, baryum $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, strontium $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuivre $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, argent $\text{Ag}(\text{IO}_3)$, zinc $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, manganèse $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, nickel $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cobalt $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et plomb $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$.

Thermogravimétrie. — Nous avons étudié la déshydratation de ces iodates à l'aide d'une thermobalance Chevenard. Les iodates sont beaucoup plus stables que les bromates : l'iodate de potassium commence à se décomposer vers 550°. Nous reproduisons ici, figure 6, les courbes de thermolyse des iodates hydratés, dans le seul but de mettre en évidence les paliers des iodates anhydres. Les vitesses de chauffe sont de 100° et 150°/heure.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Ces divers iodates ont été étudiés par spectrographie d'absorption infrarouge entre 300 et 4 000 cm^{-1} (55). Nous avons voulu obtenir les iodates deutérés correspondants aux iodates hydratés. L'iodate de sodium anhydre, dissous dans l'eau lourde, laisse déposer des cristaux de l'iodate de sodium monodeutééré $\text{NaIO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Les autres iodates hydratés étant insolubles (calcium, baryum, strontium), nous avons préparé les iodates deutérés en les précipitant directement à partir de solutions dans l'eau lourde de chlorure (anhydre) du métal, et d'iodate de potassium. L'iodate de magnésium deutéré a été obtenu en attaquant le carbonate de magnésium par une solution d'acide iodique lourd. Toutes ces opérations ont été effectuées dans un caisson hermétique à l'air humide.

Nous présentons, dans le tableau V, les bandes présentes dans les spectres d'absorption des iodates entre 300 et 1 800 cm^{-1} (nombres d'ondes en cm^{-1}).

Il apparaît beaucoup plus de bandes que la théorie n'en laisse prévoir (symétrie C_{3v} , quatre vibrations fondamentales).

L'iodate de potassium, qui cristallise anhydre, présente un spectre assez simple. On peut vraisemblablement faire les attributions suivantes : ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1} . Les nombres d'ondes de ν_2 et ν_4 sont en bon accord avec les données Raman, mais les valeurs obtenues pour ν_1 et ν_3 sont plus basses. Il peut, malgré tout, y avoir une différence, car les spectres de diffusion concernent la solution.

L'iodate de sodium est caractérisé par un spectre beaucoup plus complexe. On peut expliquer les bandes 372, 740 et 787 cm^{-1} par l'effet du couplage (il y a quatre molécules dans la maille cristalline), mais non les bandes 509 et 571 cm^{-1} . Or, l'iodate de sodium cristallise avec une molécule d'eau. Par déshydratation, les bandes 509 et 571 cm^{-1} disparaissent. Par deutération, elles se déplacent à 418 et 445 cm^{-1} . Nous pouvons donc supposer que ces deux bandes sont des bandes de rotation gênée de l'eau.

L'iodate de lithium a une structure qui diffère fondamentalement de celle des autres iodates alcalins, par l'absence d'ions IO_3^- séparés. On n'observe qu'une seule forte bande à 784 cm^{-1} .

Les iodates alcalino-terreux cristallisent avec de l'eau : $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les spectres des iodates de baryum anhydre et hydraté se montrent absolument identiques. On peut penser que les dédoublements observés sont provoqués par des couplages, et que ν_1 donne naissance à l'ensemble 752-762 cm^{-1} , ν_2 à 362-382 cm^{-1} , ν_3 à 785-803-808 cm^{-1} et ν_4 à 315-343 cm^{-1} . Les trois autres iodates présentent des spectres beaucoup plus compliqués, avec, en particulier, des bandes parasites entre 400 et 650 cm^{-1} . Après déshydratation, ces bandes supplémentaires sont éliminées :

Mg :	329 (F)	363 (f)	398 (F)	422 (F)	774 (F)	808 (m)
Ca :					744 (f)	770 (m)
Sr :	329 (F)		385 (F)	418 (f)	762 (F)	790 (f)
						cm^{-1}

Ces spectres peuvent mieux se comparer à celui de l'iodate de potassium, avec ν_1 760 à 775 cm^{-1} , ν_2 363 à 385 cm^{-1} , ν_3 795 à 808 cm^{-1} et ν_4 329 cm^{-1} . Voici les renseignements apportés par la deutération. La bande de 557 cm^{-1} de l'iodate de strontium monohydraté se déplace par deutération à 445 cm^{-1} : on peut penser que c'est une bande de rotation gênée de l'eau. De même, les deux bandes de 521 et 548 cm^{-1} qui émigrent à 408 et 475 cm^{-1} dans le spectre de l'iodate de calcium hexadeuté. Par contre, les bandes 816-827-837 cm^{-1} qui disparaissent par déshydratation, ne varient pas par deutération. Elles ne sont donc pas dues à l'eau, mais caractérisent le groupement iodate. L'état physique du sel anhydre (obtenu par chauffage du sel hydraté à 250°) est peut-être assez différent de celui du sel hydraté pour provoquer un affaiblissement.

sement des bandes (on n'observe d'ailleurs aucune bande dans la région du bromure de césium). Pour l'iodate de calcium, on ne peut faire aucune attribution précise, du moins dans la région des vibrations de valence. Enfin, la bande 546 cm^{-1} de l'iodate de magnésium hydraté ne se retrouve plus dans le spectre du corps deutéré. Le spectre obtenu étant défectueux, il paraît difficile de reconnaître la bande déplacée par deutération.

L'iodate de cuivre, hydraté ou anhydre, donne un spectre très riche en bandes. La bande forte de 445 cm^{-1} est peut-être une combinaison entre la bande de 339 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau, vers $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. La possibilité de formation d'iodate basique expliquerait peut-être la multiplicité des bandes.

L'iodate d'argent présente un spectre assez simple dans la région de basses fréquences : ν_2 donne naissance à l'ensemble $359\text{--}393\text{ cm}^{-1}$ et ν_4 à la bande de 330 cm^{-1} . Dans la région des vibrations de valence, les attributions précises restent prématurées.

Les iodates de zinc, cadmium et manganèse présentent des spectres dont les bandes supplémentaires peuvent s'expliquer par des couplages.

La bande de 497 cm^{-1} de l'iodate de nickel hydraté disparaît par déshydratation. Les bandes 405 et 448 cm^{-1} restent par contre inchangées ; la bande 405 cm^{-1} s'expliquerait par un couplage, et la bande 448 cm^{-1} par une combinaison entre la bande 330 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau (vers 120 cm^{-1}). De même, pour l'iodate de cobalt, les bandes 494 et 582 cm^{-1} disparaissent par déshydratation, mais non la bande 446 cm^{-1} , qui apparaîtrait comme une combinaison entre la bande 330 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau.

Enfin, dans le spectre de l'iodate de plomb, ν_2 correspondrait à la bande 374 cm^{-1} , et ν_4 à la bande 324 cm^{-1} . Mais on ne peut faire aucune attribution précise dans la région des vibrations de valence.

Nous avons également effectué les spectres des iodates hydratés entre $1\,600$ et $4\,000\text{ cm}^{-1}$, dans le but d'étudier les bandes caractéristiques de l'eau. Nous reproduisons les résultats (en cm^{-1}) dans le tableau VI. Les nombres indiqués varient par deutération, avec des rapports allant de $1,30$ à $1,36$.

TABLEAU VI

Na : 1 648 (f)	3 253 (f)	3 382 (F)	3 473 (f)
Mg : 1 671 (f)	3 210 (F)	3 343 (f)	
Ca : 1 608 (f)	3 210 (f)	3 374 (m)	3 422 (F)
Sr : 1 592 (f)	3 169 (f)	3 385 (F)	
Ba :		3 374 (F)	
Ni : 1 650 (f)		3 396 (F)	
Co : 1 635 (f)		3 328 (F)	

La bande correspondant à la vibration de déformation de l'eau (vers 1600 cm^{-1}) est toujours très faible. Dans la région des vibrations de valence, on observe en général une forte bande, accompagnée d'une ou de deux bandes faibles.

En résumé, l'iodate de potassium est le représentant le plus simple de tous les iodates, du point de vue spectrographique. On peut identifier dans son spectre d'absorption infrarouge les vibrations fondamentales de l'ion IO_3^- (symétrie C_{3v}) : ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1} . Les autres iodates, hydratés, montrent des bandes supplémentaires, qui disparaissent en général par déshydratation. Si elles se déplacent par deutération, elles peuvent représenter des bandes de rotation gênée des molécules d'eau.

CHAPITRE IV

Sulfites.

A. — Sulfites neutres. Ion SO_3^{--} .

Étude générale. — Le diagramme de rayons X du sulfite de sodium fournit les renseignements suivants : il y a deux molécules de sulfite dans la maille hexagonale ; les groupements SO_3 sont semblables aux groupements ClO_3 des chlorates ; ils sont donc formés de pyramides triangulaires (26).

H. Nisi (27) réalise les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses de sulfites de sodium et de potassium (raie commune à ces deux sels, à 968 cm^{-1}). R. G. Dickinson et R. T. Dillon (8) trouvent une raie à 988 cm^{-1} pour une solution aqueuse de sulfite de potassium. P. Fadda (28) indique les nombres 471, 602 et 984 cm^{-1} . J. Gupta et M. Prasad Guha (29) effectuent le spectre Raman d'une solution saturée fraîche de sulfite de sodium, et observent quatre raies ; ils en déduisent que ce spectre ressemble plus à celui des molécules pyramidales du type PCl_3 , qu'à celui de NO_3 plan. H. Siebert (17) fournit les nombres et les attributions suivants, pour une solution aqueuse de sulfite de sodium : ν_1 968, ν_2 618, ν_3 932 et ν_4 465 cm^{-1} ; mais la fréquence 932 est hypothétique ; Siebert ne l'observe pas. J. C. Evans et H. J. Bernstein (30) trouvent également quatre raies dans le spectre Raman du sulfite de sodium. Enfin, A. Simon et K. Waldmann (31) étudient les spectres Raman de solutions aqueuses et de cristaux de sulfite de sodium. Pour les solutions, ils indiquent : ν_1 966, ν_2 612, ν_3 non observée et ν_4 471 cm^{-1} ; pour les cristaux de sulfite anhydre : ν_1 983, ν_2 632, ν_3 947 et ν_4 494 cm^{-1} (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 , ayant la signification don-

née au chapitre premier, et caractérisant les vibrations des molécules AX_3 de symétrie C_{3v} . On peut remarquer que la fréquence de ν_1 est supérieure à celle de ν_3 (l'inverse se produit pour les chlorates, bromates et iodates) ; cette attribution paraît justifiée, car la raie de plus haute fréquence se montre la plus intense.

En absorption infrarouge, F. A. Miller et C. H. Wilkins (7) donnent les spectres de quelques sullites, vraisemblablement oxydés partiellement en sulfates.

Ainsi donc, l'étude par rayons X et diffusion Raman du sulfite de sodium conduit à penser que les ions SO_3^{--} se présentent, comme les ions ClO_3^- , BrO_3^- et IO_3^- sous forme de pyramides régulières de symétrie C_{3v} .

Préparation des sullites. — Notre but a été d'obtenir des corps très purs, non oxydés partiellement en sulfates. Nous avons pris certaines précautions pour éviter l'oxydation : emploi d'eau privée d'air par ébullition, évaporation sous vide, addition d'alcool servant de catalyseur négatif, etc.

a) *Préparations à partir d'anhydride sulfureux.* — Les sullites de sodium et de potassium sont obtenus en saturant à l'ébullition, par du gaz sulfureux, une solution aqueuse de soude ou de potasse (à 50 p. 100). Les deux sels cristallisent par refroidissement. Le sullite mixte de sodium et de potassium se forme à partir d'une solution obtenue en saturant par la potasse de l'hydrogénosulfite de sodium.

Le sullite d'argent se prépare en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution de nitrate d'argent.

Les sullites de magnésium, cadmium, zinc, nickel résultent de l'action du gaz sulfureux sur une suspension aqueuse d'oxyde ou de carbonate du métal. Le carbonate de cuivre II se dissout dans l'eau saturée de gaz sulfureux ; par chauffage de cette solution, le sel de Chevreul $Cu[(SO_3)Cu]_2 \cdot 2 H_2O$, brun rouge, précipite.

b) *Doubles décompositions entre le sullite de sodium et un sel métallique.* — Pour préparer des sullites insolubles par double décomposition entre le sullite de sodium et un sel métallique, nous avons opéré en atmosphère d'azote. Précipitation, filtration et lavage sont effectués à l'abri de l'air. Nous obtenons ainsi les sels de calcium, strontium, baryum, plomb et uranyle. Un essai de préparation du sullite de cobalt par cette méthode a conduit à un sel qui noircit rapidement au cours de la filtration.

Tous ces sullites sont conservés en atmosphère sèche. Les sels ainsi obtenus sont exempts de sulfates ; leurs spectres d'absorption infrarouge ne comportent pas les bandes très caractéristiques de ces derniers (450, 610, 981 et 1100 cm^{-1}). L'absorption infrarouge est un moyen de déceler l'oxydation, même très partielle, d'un sullite en sulfate.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons réalisé les spectres d'absorption infrarouge de ces sulfites entre 300 et 1 800 cm^{-1} (56). L'oxydation étant plus lente en atmosphère sèche, on a souvent préparé les cuves dans un caisson hermétique à l'air humide. Le sulfite d'argent décomposant les lamelles de bromure de césium, nous avons enregistré son spectre entre lamelles de bromo-iodure de thallium, corps transparent dans la région étudiée. Nous représentons dans le tableau VII les maximums d'absorption observés (en cm^{-1}).

TABLEAU VII

Na :	493 (F)	626 (F)	972 (TF)	1 138 (f)	1 214 (f)
K :	478 (F)	619 (F)	965 (TF)	1 128 (f)	1 180 (f)
NaK :	485 (f)	512 (f)	616 (F)	972 (TF)	
Ca :	445 (m)	487 (m)	649 (F)	953 (f)	1 012 (f)
Sr :	497 (F)	519 (F)	640 (F)	930 (F)	958 (F)
Ba :	493 (F)	508 (m)	630 (F)	930 (F)	951 (F)
Ag :	476 (f)	494 (m)	631 (m)	915 (F)	953 (F)
Cd :	475 (F)	527 (F)	649 (F)	892 (m)	937 (F)
Pb :	472 (m)	483 (m)	625 (F)	897 (F)	969 (F)
UO ₂ :	483 (m)		633 (F)	827 (m)	864 (F)
Cu :	359 (F)	481 (F)	633 (F)	686 (F)	862 (f)
				921 (m)	972 (F)
				912 (F)	930 (f)
					975 (m)
				1 008 (F)	1 028 (F)

On observe trois régions principales d'absorption. La première se situe vers 480 cm^{-1} . Elle peut correspondre à la vibration ν_4 . Le dédoublement de cette vibration s'explique par un couplage des oscillations. La deuxième, vers 630 cm^{-1} , correspond au mode de vibration de déformation ν_2 . Les deux vibrations de valence ν_1 et ν_3 se situent dans la troisième région, allant de 930 à 1 000 cm^{-1} . Pour les sulfites de sodium et de potassium, ainsi que pour le sulfite mixte de sodium et potassium, on n'observe qu'une très forte absorption vers 970 cm^{-1} . En diffusion Raman, A. Simon et K. Waldmann (31) trouvent deux raies à 983 et 947 cm^{-1} , qu'ils attribuent respectivement à ν_1 et ν_3 . D'après nos résultats, nous pouvons seulement penser que cette très forte bande de 970 cm^{-1} correspond aux deux vibrations ν_1 et ν_3 qui sont très rapprochées. Nous observons par ailleurs, dans le spectre d'une solution saturée de sulfite de sodium (spectre fait avec des lamelles de bromo-iodure de thallium), une seule forte bande à 938 cm^{-1} . Il y a un net déplacement par rapport aux spectres d'absorption des solides, et aux spectres de diffusion des solutions.

Pour les autres sulfites, on observe plusieurs bandes d'absorption entre 930 et 1 000 cm^{-1} . La comparaison avec les spectres Raman pourrait être en faveur de l'attribution des bandes 970 et 930 cm^{-1} , respectivement à ν_1 et ν_3 . Mais, en raison du couplage possible des oscillations, on ne peut être certain de cette attribution.

Les bandes faibles supplémentaires (vers 1 000-1 200 cm^{-1}) peuvent être considérées comme des harmoniques de la bande proche de 500 cm^{-1} , ou de la bande de 630 cm^{-1} .

Le sulfite d'uranyle présente, en plus des bandes caractéristiques de l'ion SO_3^{--} , les bandes du groupement uranyle. Quant au sel de Chevrel, son spectre montre beaucoup plus de bandes que ceux des autres sulfites. On pense d'ailleurs que c'est un complexe de formule $\text{Cu}[\text{SO}_3\text{Cu}]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ce qui expliquerait la multiplicité des bandes.

En résumé, les ions sulfites SO_3^{--} ont certainement une structure pyramidale. Les fréquences fondamentales se situent dans les régions suivantes : 480, 630 et 930-1 000 cm^{-1} . ν_2 donne naissance à une bande vers 630 cm^{-1} . ν_4 à une ou deux bandes vers 480 cm^{-1} . Parmi les bandes de l'intervalle 930-1 000 cm^{-1} , on ne peut distinguer avec certitude celles qui correspondent à ν_1 et ν_3 .

B. — Hydrogénosulfites. Ion HSO_3^- .

Étude générale. — A. Simon et K. Waldmann (32) ont montré que dans les solutions aqueuses d'hydrogénosulfites, on trouve, à côté d'ions $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$, des ions HSO_3^- avec liaison S-H, et, en faible concentration, des ions SO_3^{--} , ainsi que des ions SO_2OH^- . Par ailleurs, A. Simon et H. Kriegsmann (33) et A. Simon, H. Kriegsmann et H. Dutz (34) comparent les ions HSO_3^- et CH_3SO_3^- . Ce dernier a une structure de symétrie C_{3v} ; le remplacement dans CH_3SO_3^- du groupement méthyle par H conduit également pour HSO_3^- à une structure de symétrie C_{3v} . Pour une molécule à cinq atomes, de cette symétrie, les règles de sélection permettent six fréquences fondamentales. Les auteurs cités font alors les attributions suivantes : les raies 457 et 586 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de S-O ; les raies 1 019 et 1 125 cm^{-1} aux vibrations de valence S-O ; la raie de 2 532 cm^{-1} à la vibration de valence S-H ; la raie de 709 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de valence symétrique S-O de l'ion SO_2OH^- ; et la raie 1 089 cm^{-1} se trouve aussi dans le spectre de $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$. Les équilibres suivants sont admis :



Préparation. — Nous avons étudié l'hydrogénosulfite de sodium. Ce sel s'obtient en saturant de la soude 2 N par le gaz sulfureux. La solution est concentrée dans un dessiccateur à vide, en présence d'anhydride phosphorique. On peut également l'obtenir en faisant agir de l'acide chlorhydrique (environ normal) sur une solution concentrée de sulfite de sodium (35). La réaction : $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$, se

produit ; le virage est net avec l'hélianthine. On obtient évidemment un mélange d'hydrogénosulfite et de chlorure de sodium : mais celui-ci, ne donnant pas de bandes d'absorption, ne nous gênait pas dans notre étude.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons opéré en solution aqueuse. Une goutte de celle-ci est placée entre deux lamelles de bromo-iodure de thallium, substance insoluble dans l'eau, et transparente dans l'infrarouge. Nous n'avons obtenu aucun résultat au-delà de $15\ \mu$. Les maximums d'absorption sont consignés dans le tableau VIII (en cm^{-1}).

TABLEAU VIII

NaHSO_3 (soude + SO_2) solution aqueuse . . .	965 (m)	1 024 (F)	1 067 (F)	1 154 (m)	1 207 (m)
NaHSO_3 + NaCl solu- tion aqueuse . . .	967 (m)	1 024 (F)	1 091 (F)	1 154 (f)	1 207 (m)

Faisons cristalliser ces deux solutions : les spectres des cristaux obtenus sont absolument identiques à celui du pyrosulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Ceci correspond bien au fait que l'hydrogénosulfite n'existe qu'en solution.

La raie $709\ \text{cm}^{-1}$, observée en diffusion, n'existe pas dans le spectre infrarouge. Par contre, on trouve une bande à $965\ \text{cm}^{-1}$. Elle peut être due, ainsi que celle de $1\ 067\text{--}1\ 091\ \text{cm}^{-1}$, à la présence d'ions $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ dans la solution ; cela paraît probable, car nous opérons sur des solutions concentrées, pour obtenir des spectres satisfaisants. Les bandes $1\ 024$ et $1\ 154\ \text{cm}^{-1}$ peuvent correspondre aux vibrations de valence S-O. Nous n'avons pas observé la vibration de valence S-H ($2\ 532\ \text{cm}^{-1}$ en diffusion) ; elle doit être faible en absorption et a peut-être échappé à notre recherche. Le fait qu'il n'apparaisse aucune bande pouvant correspondre à des vibrations OH, est un argument en faveur de la forme HSO_3^- avec liaison S-H.

C. — Pyrosulfites. Ion $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$.

Les résultats donnés par les rayons X ne sont pas concordants. W. H. Zachariasen (36) et O. Stelling (37) adoptent, le premier une formule avec liaison S-S, le second avec pont S-O-S. D'après A. Simon et K. Waldmann (30) et A. Simon, K. Waldmann et E. Steger (38) (diffusion Raman et absorption infrarouge), on doit, conformément à Stelling, considérer comme seule valable la formule avec pont S-O-S : ces

mêmes auteurs affirment de plus que $S_2O_5^{--}$ a une structure spatiale de symétrie C_{2v} . Leur position est étayée par les arguments suivants : il n'y a qu'une seule raie très forte dans la région de hautes fréquences (pour toutes les autres formes moléculaires, on peut en attendre davantage) ; l'hypothèse d'un pont S-O-S entraîne une plus grande symétrie ; or, parmi les sulfites, le pyrosulfite constitue la forme la plus stable ; en outre, $S_2O_5^{--}$ se décompose dans l'eau en ions HSO_3^- , ce qui est plus conforme avec une structure à pont S-O-S, qu'avec une configuration à liaison S-S (il faudrait alors s'attendre à une autre décomposition par exemple $HSO_4^- + HSO_2^-$). Simon et coll. (dont les résultats, en cm^{-1} , sont consignés dans le tableau IX) font les attributions suivantes : la raie Raman intense de $1\ 052\ cm^{-1}$ correspond (comme la bande faible de $1\ 062\ cm^{-1}$ en absorption) à la vibration symétrique de valence S-O, de classe A_1 ; les raies $1\ 089$ et $1\ 193\ cm^{-1}$ (faibles) représentent les vibrations symétriques de valence S-O, de classes B_1 et B_2 ($1\ 087$ et $1\ 178\ cm^{-1}$ en absorption) ; la raie faible $966\ cm^{-1}$ (forte en absorption à $977\ cm^{-1}$) est considérée comme une vibration de valence antisymétrique de la chaîne S-O-S ; la raie $655\ cm^{-1}$ forte en diffusion ($651\ cm^{-1}$ faible en absorption) représente la vibration de valence symétrique de la chaîne S-O-S ; et la raie $423\ cm^{-1}$ est, soit une vibration de déformation de S-O, soit une vibration de la chaîne S-O-S.

De notre côté, nous formons aussi l'hypothèse de la structure $O_2S-O-SO_2$, de symétrie C_{2v} , les atomes n'étant pas tous dans le même plan. On doit s'attendre à quinze vibrations, dont douze actives en absorption. En première approximation, on peut décomposer le groupement S_2O_5 en trois groupements triatomiques angulaires : un groupement S-O-S et deux groupements SO_2 . Les forces de liaisons entre S et O ne sont pas les mêmes dans les deux cas, et par suite les bandes d'absorption correspondantes seront différentes. Les trois vibrations de chacun des groupements SO_2 , couplées en phase et en opposition de phase, donnent naissance à six vibrations distinctes. Le groupement S-O-S vibre de trois façons différentes. On tient compte en plus des trois rotations des groupements SO_2 (rotations qui ne conduiraient à aucune bande, si les groupements étaient isolés), couplées en phase et en opposition de phase. Nous obtenons bien ainsi quinze vibrations (voir (39)).

Nous observons une grande analogie entre les spectres des pyrosulfites de sodium et de potassium (tableau IX), surtout dans la région de basses fréquences. Nous pensons que la bande de $457\ cm^{-1}$ correspond à une vibration de déformation de SO_2 , et non à une vibration de déformation de S-O-S. En effet, la vibration de déformation de P-O-P a été trouvée à $350\ cm^{-1}$ par J. Lecomte et coll. (39) ; S et P étant très voisins comme poids atomiques, on peut penser que la vibration de déformation de S-O-S doit aussi se trouver vers $350\ cm^{-1}$ (on observe d'ailleurs dans le spectre Raman une raie faible à $372\ cm^{-1}$). Les bandes

TABLEAU IX

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide IR*	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide R**	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide IR*	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide IR**	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide R**	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ - solution R**
457 (F)		443 (F)			423 (7)
512 (m)		512 (m)			471 (00)
521 (m)		518 (m)			506 (2)
551 (f)		562 (F)			552 (1)
618 (F)	659 (6)	616 (F)	651 (m)	652 (5)	620 (6)
629 (F)	694 (00)	629 (F)			655 (6)
999 (m)	977 (0)	978 (F)	978 (F)	970 (1/2)	966 (0)
I 061 (F)	I 065 (5)	I 061 (m)	I 062 (m)	I 060 (5)	I 052 (8)
I 123 (F)	I 090 (00)	I 086 (F)	I 087 (F)	I 088 (1)	I 089 (1)
I 146 (F)		I 178 (F)	I 178 (tF)	I 122 (00)	
I 187 (tf)	I 175 (1/2)		I 192 (F) ?	I 177 (1)	I 193 (0)
I 233 (m)	I 201 (1/2)	I 242 (f)			
I 266 (m)					

(IR = infrarouge, R = Raman ; * mesures personnelles ; ** mesures de Simon).

618-629 cm^{-1} représentent la vibration de valence symétrique de S-O-S (vraisemblable, car il leur correspond une raie forte en diffusion) ; et la bande 999 cm^{-1} la vibration antisymétrique de valence de S-O-S. La bande 1 061 cm^{-1} a son correspondant en diffusion à 1 052 cm^{-1} ; cette raie est très forte, et doit donc représenter une vibration symétrique ; il est par suite vraisemblable d'attribuer la bande de 1 061 cm^{-1} à la vibration symétrique de valence de SO_2 . Les deux bandes 1 123 et 1 146 cm^{-1} pour le sel de sodium, et 1 086 et 1 178 cm^{-1} pour le sel de potassium, correspondent aux vibrations de valence antisymétriques de SO_2 (dédouplements dus aux couplages). Les faibles bandes vers 1 200 cm^{-1} sont peut-être des harmoniques de la vibration 618-629 cm^{-1} . Il est possible que les autres bandes (512-521-551 cm^{-1}) représentent les rotations de SO_2 , mais toute attribution plus précise paraît prématurée (57).

CHAPITRE V

Sélénites.

A. — Sélénites neutres. Ion SeO_3^{--} .

Étude générale. — L'acide sélénieux H_2SeO_3 a une structure cristalline formée de pyramides SeO_3 liées les unes aux autres par des ponts d'hydrogène (40). G. Gattow (41), en étudiant la chalcomenite

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, signale l'existence de groupements SeO_3 en forme de pyramides triangulaires.

C. S. Venkateswaran (42) effectue les spectres de diffusion Raman de solutions de sélénite et d'hydrogénosélénite de sodium. Pour une solution de sélénite de sodium, il fournit les nombres suivants : 375-598, 734, 806 et 862 cm^{-1} . H. Siebert (17) (spectre de diffusion de solutions aqueuses de sélénite de sodium) émet l'hypothèse de la configuration pyramidale SeO_3 de symétrie C_{3v} , et fait alors les attributions suivantes : 807 (ν_1), 432 (ν_2), 737 (ν_3) et 374 (ν_4) cm^{-1} . Comme pour les sulfites, la fréquence de ν_1 est supérieure à celle de ν_3 ; car la raie 807 cm^{-1} est plus intense que la raie 737 cm^{-1} .

Préparation des sélénites. — Les produits de départ sont le sélénite de sodium du commerce et l'anhydride sélénieux.

1) SÉLÉNITES DE SODIUM. — Nous avons remarqué rapidement que le sélénite de sodium du commerce contenait de l'hydrogénosélénite (*pH* des solutions, courbe de thermolyse, spectre infrarouge très chargé en bandes). Aussi, avons-nous essayé de préparer du sélénite de sodium pur, exempt d'hydrogénosélénite. Pour cela, nous avons neutralisé l'acide sélénieux par la soude, ou *vice versa*. Les courbes *a* et *b* de la figure 7 (on a porté en abscisses les volumes, en millilitres, de soude N 2 ou d'acide N/2 versés, et en ordonnées le *pH*) mettent en évidence la formation de sélénite neutre à *pH* 10,5 et d'hydrogénosélénite à *pH* 5,3. La solution à *pH* 10,5 laisse déposer des cristaux de sélénite de sodium anhydre : ces cristaux s'altèrent rapidement par hydrolyse.

2) SÉLÉNITES DE POTASSIUM. — Nous avons également étudié la neutralisation de l'acide sélénieux par la potasse, et *vice versa*. Les courbes *c* et *d* de la figure 7 montrent que l'hydrogénosélénite se forme à *pH* 5,5 et le sélénite neutre à *pH* 10,5. Les cristaux formés sont extrêmement altérables : nous les avons toujours obtenus souillés d'hydrogénosélénite.

3) SÉLÉNITES DE LITHIUM. — Nous avons obtenu les sélénites de lithium par neutralisation de l'acide sélénieux par la lithine (courbe *e*, fig. 7). L'hydrogénosélénite se forme à *pH* 5,25 et le sélénite neutre à *pH* 10,45. Les cristaux obtenus sont toujours souillés d'hydrogénosélénite. Par l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate de lithium, on ne met en évidence que l'hydrogénosélénite (courbe *f*, fig. 7).

4) SÉLÉNITE DE MAGNÉSIUM. — Nous avons obtenu l'hexahydrate $\text{MgSeO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en précipitant un mélange de chlorure de magnésium, chlorure d'ammonium et ammoniacque par l'acide sélénieux ou un sélénite alcalin. Hilger (43) prépare de cette façon un heptahydrate. Boutzoureano (44) forme un trihydrate par action de l'acide sélénieux

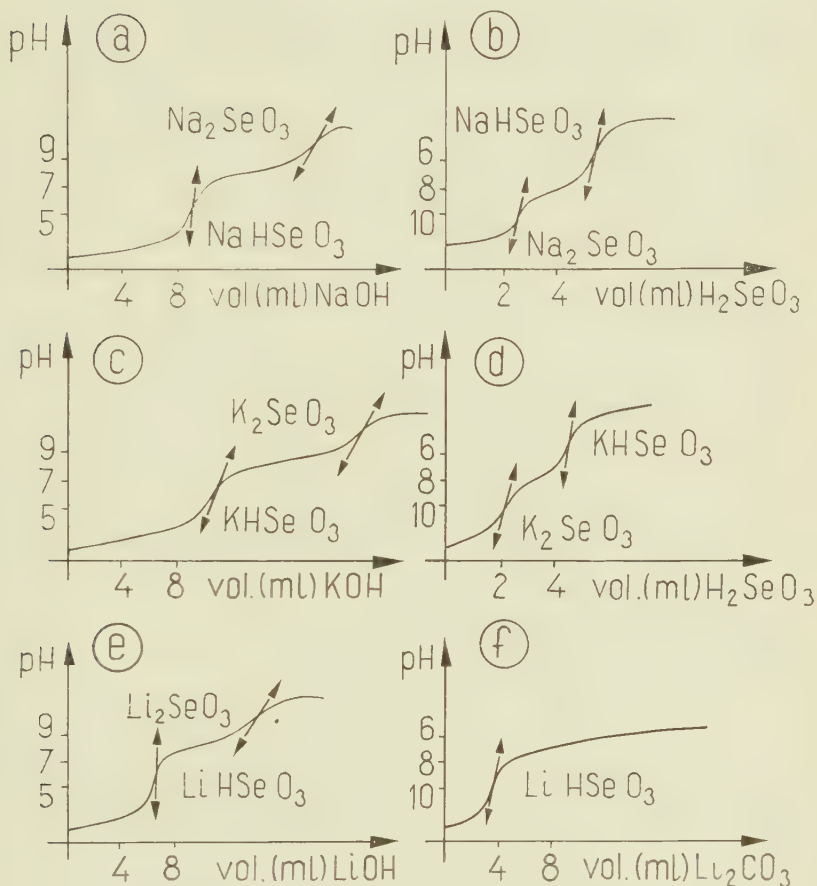


Fig. 7. — Courbes de neutralisation de l'acide sélénieux par la soude, la potasse, la lithine et le carbonate de lithium.

sur le carbonate de magnésium : nous obtenons de cette manière une substance de composition variable, vraisemblablement un mélange de sélénite et de pyrosélénite.

5) SÉLÉNITES DE CALCIUM. — Par double décomposition entre le sélénite de sodium et le chlorure de calcium, nous préparons le sélénite neutre monohydraté $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nilson (45) signale $3\text{CaSeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Par dissolution dans l'acide sélénieux de carbonate de calcium, nous n'obtenons pas, comme Berzelius (46), le sélénite neutre, mais le *pyrosélénite*, $\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, non signalé jusqu'à présent.

6) SÉLÉNITE DE STRONTIUM. — Que nous opérions par double décomposition ou par dissolution de carbonate ou d'oxyde dans l'acide sélénieux, nous arrivons toujours à des mélanges de composition variable.

7) SÉLÉNITES DE BARYUM. — Nous avons préparé le sel neutre BaSeO_3 anhydre, par double décomposition. Le monohydrate de Nilson (45) ne paraît pas confirmé (voir aussi J. L. Neal et C. R. Mac Grosky (47)). La dissolution de carbonate de baryum dans l'acide sélénieux ne conduit pas au sélénite neutre, mais au *pyrosélénite*, BaSe_2O_5 .

8) SÉLÉNITE DE CUIVRE. — Le précipité jaune, obtenu par double décomposition, se transforme en cristaux bleus, par addition d'acide sélénieux.

9) SÉLÉNITE D'ARGENT. — Le sel neutre anhydre Ag_2SeO_3 se prépare par double décomposition entre l'acide sélénieux et le nitrate d'argent.

10) SÉLÉNITE DE ZINC. — Nous obtenons le monohydrate $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par action d'un grand excès d'acide sélénieux sur l'acétate de zinc. Les cristaux, formés par double décomposition entre un sélénite alcalin et un sel de zinc, n'ont pas de composition définie (en désaccord avec Boutzoureano (48)).

11) SÉLÉNITE DE CADMIUM. — Le corps obtenu par double décomposition entre le chlorure de cadmium et le sélénite de sodium ne répond pas à la formule CdSeO_3 .

12) SÉLÉNITES DE COBALT ET DE NICKEL. — Par double décomposition, nous formons $\text{CoSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Le composé de nickel est un mélange.

13) SÉLÉNITE DE PLOMB. — Le sel préparé par double décomposition entre l'acétate de plomb et l'acide sélénieux ne répond à la formule PbSeO_3 qu'à 2,5 p. 100 près.

14) SÉLÉNITE DE ZIRCONIUM. — Nous l'avons préparé par la méthode de Claassens (49).

15) SÉLÉNITE DE NÉODYME. — Nous obtenons par double décomposition une substance de composition variable.

Nous allons étudier maintenant le comportement de ces sélénites lorsqu'on les chauffe.

Thermogravimétrie. — V. Lenher et E. J. Wechter (50) ont étudié l'action de la chaleur sur les sélénites. D'après leurs résultats, les sels de sodium, potassium et lithium s'oxydent en sélénates respectivement à 700, 875 et 720°. Il en est de même pour les sélénites de baryum et de strontium (vers 700°); mais l'oxydation du sélénite de calcium est incomplète.

Nous avons opéré avec une thermobalance Chévenard, avec une vitesse de chauffe de 300° heure. Le *sélénite de sodium* (exempt d'hydrogénosélénite) reste stable jusqu'à 690° , puis s'oxyde, incomplètement d'ailleurs, en séléniate (fig. 8 a). L'*hydrogénosélénite de sodium* perd entre 100° et 230° une demi-molécule d'eau par molécule de NaHSeO_3 , et se transforme en pyrosélénite, suivant la réaction :

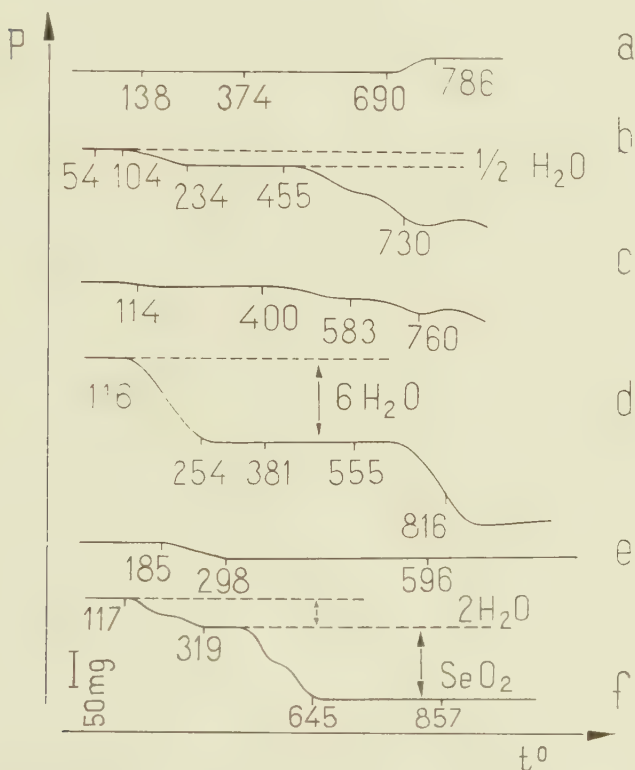


Fig. 8. — Courbes de thermolyse : (a) du sélénite de sodium, (b) de l'hydrogénosélénite de sodium, (c) du sélénite de sodium du commerce ; des sélénites : (d) de magnésium, (e) de calcium ; et (f) du pyrosélénite de calcium.

Ce nouveau sel, stable jusqu'à 400° , se décompose alors et conduit au sélénite neutre (fig. 8 b). Pour les cristaux de sélénite neutre souillés d'hydrogénosélénite, la courbe de thermolyse correspondante est intermédiaire entre les deux précédentes (fig. 8 c). Le *sélénite de magnésium*, $\text{MgSeO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, se déshydrate entre 100° et 250° , et reste stable

jusqu'à 750° ; puis, il se décompose et conduit à l'oxyde de magnésium (fig. 8 *d*). Le *sélénite de calcium* ($\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se déshydrate vers 185° , puis reste stable jusqu'à 1000° , sans manifester d'oxydation en séléniat (fig. 8 *e*). Le *pyrosélénite de calcium*, $\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, perd deux molécules d'eau entre 117° et 300° , puis une molécule de SeO_2 , et conduit vers 550° au sélénite neutre (fig. 8 *f*). Le *sélénite de baryum* BaSeO_3 est stable jusqu'à 650° , puis s'oxyde en séléniat (fig. 9 *a*). Le

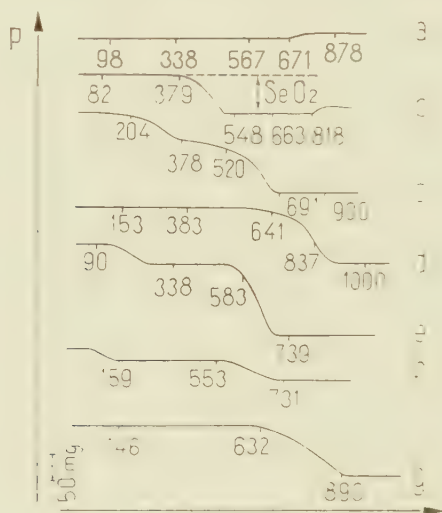


Fig. 9. — Courbes de thermolyse : (a) du sélénite de baryum, (b) du pyrosélénite de baryum ; des sélénites : (c) de cuivre, (d) d'argent, (e) de zinc, (f) de cobalt, et (g) de plomb.

pyrosélénite de baryum, BaSe_2O_5 se décompose vers 380° avec perte de SeO_2 , et se transforme vers 500° en sélénite neutre BaSeO_3 (fig. 9 *b*). Le *sélénite de cuivre* se déshydrate vers 150° , puis se décompose progressivement et mène vers 700° à l'oxyde de cuivre (fig. 9 *c*). Le *sélénite d'argent* se décompose vers 600° . Vers 1000° , il reste dans le creuset un dépôt formé d'un miroir d'argent et d'un peu de sélénium (fig. 9 *d*). Le *sélénite de zinc*, $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se déshydrate vers 100° . Il se décompose vers 550° et mène à l'oxyde de zinc (fig. 9 *e*). Le *sélénite de cobalt*, $\text{CoSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, se déshydrate entre 100° et 150° , se décompose vers 600° , en conduisant à l'oxyde de cobalt (fig. 9 *f*). Le *sélénite de plomb* reste stable jusqu'à 630° (fig. 9 *g*).

Chromatographie. — Nous avons fait quelques expériences de chromatographie (ascendante, sur papier), dans le but d'obtenir des séparations entre sélénite et hydrogénosélénite, et de déceler éventuellement des traces d'hydrogénosélénite dans les solutions de sélénites normaux. Nous avons utilisé une cloche Shandon. Le solvant est un mélange (3 : 1 en volumes) isopropanol-eau. Les expériences durent 16 heures. On emploie comme révélateur un mélange (1 : 1 en volumes) d'iodeure de potassium (solution aqueuse à 5 p. 100) et d'acide nitrique 1,5 N.

Nous avons étudié les sélénites insolubles dans l'eau, en solution dans l'acide nitrique 0,3 N. Les valeurs de R_F varient de 0,25 à 0,26 suivant le cation, et sont sensiblement les mêmes pour les sélénites et les pyrosélénites.

Le sélénite de sodium (en solution aqueuse fraîche à 0,5 p. 100) donne une tache de R_F 0,111 ; l'hydrogénosélénite de sodium (en solution aqueuse à 0,5 p. 100) en fournit deux, de R_F 0,136 et 0,258 ; une solution vieillie de sélénite de sodium (0,5 p. 100) (pH 8,6 au lieu de 10,5) présente aussi deux taches, de R_F 0,128 et 0,240. Ces résultats confirment bien le fait que les solutions de sélénite neutre s'hydrolysent au cours du temps.

Électrophorèse. — On plonge une bande de papier pour chromatographie dans une solution N/10 de chlorure de potassium. On la sèche entre deux feuilles de papier-filtre. Puis, on la place entre deux plaques de verre. Les deux extrémités de la bande de papier plongent dans deux béchers contenant la même solution de chlorure de potassium N/10. On dépose les gouttes des solutions à étudier à quelques centimètres du bord du compartiment cathodique, puis, on établit une différence de potentiel continue de 200 volts. Le seul résultat positif obtenu est le suivant : dans une expérience qui dure 3 heures, le sélénite de sodium (solution à 0,5 p. 100, pH 10,5) se déplace de 139 mm vers le pôle positif, et l'hydrogénosélénite de sodium (solution à 0,5 p. 100), de 133 mm. On obtient, comme en chromatographie, une séparation sélénite-hydrogénosélénite.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons étudié les sélénites métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (58).

Le spectre d'absorption du sélénite de sodium (exempt d'hydrogénosélénite) s'accorde bien avec le spectre Raman donné par H. Siebert (17). Nous obtenons en effet les nombres suivants : 387 (F), 449 (F), 740 (F) et 788 (m) cm^{-1} . Ces nombres d'ondes correspondent vraisemblablement aux vibrations ν_4 , ν_2 , ν_3 et ν_1 , respectivement. Lorsque le sélénite de sodium est souillé d'hydrogénosélénite par hydrolyse, il présente dans son spectre des bandes supplémentaires à 608, 825-835 et 848 cm^{-1} ,

bandes que l'on retrouve dans le spectre de l'hydrogénosélénite de sodium (les raies de 600 et 862 cm^{-1} indiquées par Venkateswaran sont sûrement dues à l'hydrogénosélénite de sodium).

Les autres sélénites présentent les bandes consignées dans le tableau X (nombres d'ondes en cm^{-1}).

TABLEAU X

Mg :	396 (F)	412 (F)	457 (F)	517 (m)	673 (m)	740 (m)	806 (m)	927 (F)
Ca :	375 (m)	418 (F)	430 (m)	456 (m)	629 (m)	713 (f)	784 (F)	843 (F)
Ba :	376 (F)	409 (F)	453 (F)		616 (f)	737 (F)	765 (m)	802 (F)
Cu :	353 (F)	427 (m)	461 (m)		567 (m)	714 (m)	774 (m)	900 (f) 933 (F)
Ag :	386 (F)		441 (F)		692 (m)	727 (F)	783 (m)	790 (f)
Zn :			455 (m)		684 (f)	767 (f)	799 (f)	837 (m) 847 (m)
Co :	mauvais spectre							
Pb :	394 (m)		457 (F)		684 (f)	734 (f)	759 (f)	790 (m)
Zr :	342 (F)	383 (F)	480 (F)	500 (f)		741 (F)		810 (m) 891 (F)

D'une manière générale, on observe quatre régions principales d'absorption. La première vers 380 cm^{-1} correspond à la vibration ν_4 (dédouplements dus aux couplages) ; la deuxième vers 440 cm^{-1} représente la vibration ν_2 ; la vibration ν_3 donne naissance à la bande de 740 cm^{-1} ; enfin la quatrième région vers 800 cm^{-1} correspond à ν_1 . Mais on observe un certain nombre de bandes supplémentaires, en général faibles par rapport aux bandes caractéristiques de l'ion SeO_3^{--} . Elles pourraient être dues à des impuretés à l'état de traces : par analogie avec le sélénite de sodium, on peut penser à des traces d'hydrogénosélénites. Les sélénites ont généralement tendance à être réduits, avec libération de sélénium rouge : le sel blanc devient légèrement rosé ; on pourrait penser qu'il se forme simultanément du séléniat, ce qui expliquerait les bandes vers 600 et 800-930 cm^{-1} . On peut également interpréter la bande située entre 600 et 700 cm^{-1} comme une combinaison entre la vibration de 440 cm^{-1} , et une vibration du réseau cristallin, en dehors de notre domaine d'étude, vers 175-200 cm^{-1} . La déshydratation ne nous apporte aucune indication : les spectres des sels déshydratés ne fournissent aucune bande.

Nous avons enregistré également les spectres des sélénites hydratés entre 1 600 et 4 000 cm^{-1} . Nous indiquons les maximums d'absorption (en cm^{-1}) dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Mg :	1 680 (F)	2 325 (F)	2 770 (m)	2 975 (F)	3 250 (f)	3 422 (F)
Ca :	vers 1 650 (f)			3 185 (F)	3 298 (F)	3 374 (f)
Cu :	"			3 182 (f)		3 496 (F)
Zn :	"				3 397 (F)	
Co :	"			3 129 (f)	3 224 (f)	3 130 (F)

Dans le spectre du sélénite de magnésium hexahydraté, on observe, en dehors des bandes caractéristiques de l'eau (3422 et 1680 cm^{-1}), des bandes qui correspondent à des groupements OH liés (2325 , 2770 , 2975 cm^{-1}). Ce fait peut expliquer certaines bandes supplémentaires observées entre 300 et 1000 cm^{-1} .

En résumé, on peut admettre que les ions SeO_3^{--} ont une structure pyramidale de symétrie C_{3v} . Les quatre vibrations fondamentales prévues sont caractérisées par : ν_1 800 , ν_2 440 , ν_3 730 et ν_4 380 cm^{-1} .

B. — Hydrogénosélénites. Ion HSeO_3^- .

P. Pringsheim et M. Yost (51) ont effectué les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses d'acide sélénieux et d'hydrogénosélénite de potassium (raies 339 et 852 cm^{-1} pour ce dernier). C. S. Venkateswaran (42) indique les raies : 335 , 603 et 862 cm^{-1} pour une solution d'hydrogénosélénite de sodium. R. Paetzold (52) montre que l'ion HSeO_3^- , à l'opposé de l'ion HSO_3^- , possède la symétrie C_s , c'est-à-dire que le proton n'est pas lié au sélénium, mais à l'oxygène. Il signale l'existence de forts ponts d'hydrogène, aussi bien à l'état solide qu'en solution aqueuse.

Nous indiquons, dans les listes suivantes, les maximums d'absorption relevés dans les spectres des hydrogénosélénites de sodium, potassium et lithium (en cm^{-1}) :

NaHSeO_3 : 315 (f), 350 (f), 397 (f), 425 (F), 449 (f), 592 (f), 607 (F), 643 (f), 785 (m), 821 (f), 845 (F), 874 (m), 894 (f), 932 (f), 1232 (F), 1265 (F), 2343 (m), 2420 (F), 2775 (F), 2970 (F).

KHSeO_3 : 309 (F), 354 (m), 359 (m), 396 (F), 412 (m), 495 (F), 552 (F), 580 (F), 835 (f), 854 (F), 868 (m), 966 (f), 2610 (f), 2670 (f), 3182 (f).

LiHSeO_3 : 315 (f), 355 (f), 405 (f), 454 (m), 616 (F), 802 (F), 846 (F), 870 (F), 1318 (F), 2620 (f), 2672 (f), 3182 (f), 3350 (F), 3395 (f).

Nous remarquons, surtout dans le spectre du sel de sodium, des bandes caractéristiques de groupements OH liés (2343 , 2420 , 2775 , 2970 , 1242 , 1265). Ceci est bien en accord avec les résultats de Paetzold. Nous pensons donc qu'il n'y a pas de liaison Se-H, mais des liaisons OH. Considérons la pyramide SeO_3 de symétrie de C_{3v} , et remplaçons un des atomes d'oxygène par le radical OH (que nous regarderons comme une masse unique dans les vibrations). Le nombre de vibrations fondamentales passe alors de quatre à six. La bande $780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ peut correspondre à la vibration symétrique de valence Se-O. L'une des vibrations antisymétriques de valence Se-O est représentée par la forte bande de 850 cm^{-1} , l'autre par la bande située vers 874 cm^{-1} . Il est possible

d'attribuer la bande de $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ à la vibration symétrique de déformation de Se-O, et les bandes situées vers $300\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations antisymétriques de déformation de Se-O. Les bandes observées vers 600 cm^{-1} sont peut-être dues à des vibrations des groupements OH.

C. — Pyrosélénites. Ion $\text{Se}_2\text{O}_5^{--}$.

Au cours de la préparation des sélénites, il apparaît trois corps répondant aux formules $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, BaSe_2O_5 , $\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons déshydraté ce dernier, et effectué les spectres d'absorption infrarouge entre 300 cm^{-1} et $4\,000\text{ cm}^{-1}$. Il n'existe aucune donnée dans la littérature, aussi bien en diffusion qu'en absorption.

$\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$: 304 (m), 373 (f), 407 (m), 463 (F), 543 (F), 569 (F), 856 (F), 877 (F), 890 (F) cm^{-1} .

BaSe_2O_5 : 312 (F), 327 (F), 381 (F), 391 (F), 417 (m), 510 (F), 538 (F), 574 (F), 784 (F), 792 (F), 816 (F), 830 (F), 858 (m), 863 (m) cm^{-1} .

CaSe_2O_5 : 323 (f), 357 (m), 374 (m), 417 (m), 441 (m), 532 (F), 582 (F), 766 (f), 797 (F), 819 (F), 860 (f), 893 (F), 913 (F) cm^{-1} .

$\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 324 (m), 330 (m), 391 (f), 417 (f), 460 (F), 637 (m), 780 (f), 808 (F), 830 (F), 866 (F), 1 240 (m), 1 278 (m), 1 660 (F), 2 320 (m), 2 700 (m), 3 160 (m), 3 320 (m), 3 500 (m) cm^{-1} .

On remarque que le sel de calcium hydraté peut être mis à part : on décelé dans son spectre des bandes dues à l'eau de cristallisation ($3\,320$, $1\,660\text{ cm}^{-1}$), et des bandes dues à des groupements OH liés ($2\,320$, $2\,700$, $1\,240$, $1\,278\text{ cm}^{-1}$). Il est peut-être préférable d'écrire sa formule : $\text{Ca}[\text{Se}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en admettant, ce qui est grossièrement en accord avec l'expérience thermogravimétrique, que la moitié de l'eau est dissimulée.

Considérons maintenant les trois sels anhydres. Nous ferons, comme pour les pyrosulfites, l'hypothèse de la structure spatiale $\text{O}_2\text{Se-O-SeO}_2$ (symétrie C_{2v} , pont Se-O-Se). Nous décomposons le groupement Se_2O_5 en trois groupements triatomiques angulaires : deux groupements SeO_2 et un groupement Se-O-Se. La vibration de déformation de la chaîne Se-O-Se est caractérisée par une fréquence assez basse : elle correspond peut-être à une bande vers 300 cm^{-1} . Nous observons, vers $360\text{--}380\text{ cm}^{-1}$, des bandes qui représentent peut-être les vibrations de déformation de SeO_2 . Celles qui sont situées entre 800 et 900 cm^{-1} doivent correspondre aux vibrations symétriques et antisymétriques de valence de SeO_2 (57).

CONCLUSION

Nous avons étudié par spectrographie d'absorption infrarouge des composés minéraux renfermant le groupement XO_3 : les chlorates, bromates, iodates, sulfites et sélénites métalliques.

La comparaison de nos résultats avec ceux déjà connus en diffusion Raman nous a permis de confirmer la structure pyramidale de ces différents composés.

Nous avons rappelé que pour un groupement XO_3 , pyramidal, de symétrie C_{3v} , on devait observer dans le spectre moléculaire quatre vibrations fondamentales : ν_1 vibration de valence symétrique, simple, ν_2 vibration de déformation symétrique, simple, ν_3 vibration de valence antisymétrique, double dégénérée, ν_4 vibration de déformation antisymétrique, double dégénérée. Dans les spectres des cristaux, il fallait s'attendre à des dédoublements dus aux couplages des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline.

Nous avons essayé de relier chaque bande observée à un mode de vibration déterminé. La présence de l'eau de cristallisation se montre parfois très importante : certaines bandes sont attribuées à des rotations gênées de l'eau (l'emploi de l'effet d'isotopie nous a apporté d'utiles renseignements).

Les résultats les plus importants obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

1) CHLORATES. — Les quatre vibrations fondamentales de l'ion ClO_3^- pyramidal sont : ν_1 930, ν_2 610, ν_3 970-990 et ν_4 480 cm^{-1} . Les dédoublements observés sont dus aux couplages.

2) BROMATES. — Les spectres d'absorption infrarouge des bromates anhydres et monohydratés présentent les bandes 790-800, 435, 825 et 355 cm^{-1} , attribuées respectivement à ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 . Les spectres des bromates hexahydratés (cobalt, nickel, magnésium et zinc) et des bromates bihydratés correspondants présentent quelques bandes supplémentaires, qui disparaissent par déshydratation et se déplacent par deutération. Nous les avons attribuées à des rotations gênées de l'eau.

3) IODATES. — Le spectre d'absorption infrarouge de l'iodate de potassium est simple : on y reconnaît les quatre vibrations fondamentales ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1} . On observe, dans celui de l'iodate de sodium monohydraté, deux bandes supplémentaires, qui disparaissent par déshydratation et se déplacent par deutération ; elles sont dues à des rotations gênées de l'eau. Les spectres des autres iodates étudiés sont assez complexes ; nous avons expliqué les bandes supplé-

mentaires soit par des couplages, soit par des rotations gênées, soit par des combinaisons entre une vibration fondamentale et une vibration du réseau.

4) **SULFITES.** — a) *Sulfites neutres. Ion SO_3^{--} .* — Les vibrations fondamentales des ions SO_3^{--} sont observées dans les régions suivantes : 480, 630 et 930-1 000 cm^{-1} . La vibration ν_2 donne naissance à une bande vers 630 cm^{-1} et la vibration ν_4 à une ou deux bandes vers 480 cm^{-1} . Parmi les bandes de l'intervalle 930-1 000 cm^{-1} , on ne peut distinguer avec certitude celles qui correspondent à ν_1 et ν_3 .

b) *Hydrogénosulfite de sodium. Ion HSO_3^- .* — Nous pensons que l'ion HSO_3^- possède une structure pyramidale de symétrie C_{3v} , avec liaison S-H. Nous avons opéré sur une goutte de solution aqueuse. Les bandes 1 024 et 1 154 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations de valence de S-O ; d'autres peuvent être dues à la présence de pyrosulfite dans la solution ; en évaporant celle-ci à sec, on obtient des cristaux, dont le spectre est identique à celui du pyrosulfite de sodium.

c) *Pyrosulfites. Ion $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$.* — L'ion $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ a une structure spatiale $\text{O}_2\text{S-O-SO}_2$ (symétrie C_{2v} , pont S-O-S). Nous avons décomposé le groupement S_2O_5 en deux groupements SO_2 et un groupement S-O-S. La base de notre identification repose sur le fait que les liaisons S-O ne sont pas les mêmes dans SO_2 et dans S-O-S ; par suite, les bandes d'absorption correspondantes sont différentes. Nous avons attribué les vibrations symétriques et antisymétriques de valence de SO_2 et de S-O-S et les vibrations de déformation de SO_2 et de S-O-S.

5) **SÉLÉNITES.** — a) *Sélénites neutres. Ion SeO_3^{--} .* — Les quatre vibrations fondamentales prévues sont caractérisées par : ν_1 800, ν_2 440, ν_3 730 et ν_4 380 cm^{-1} . Les sélénites alcalins ont tendance à s'hydrolyser : leurs spectres comportent alors les bandes des hydrogénosélénites.

b) *Hydrogénosélénites. Ion HSeO_3^- .* — Nous pensons que l'ion HSeO_3^- , contrairement à l'ion HSO_3^- , présente la symétrie C_s , c'est-à-dire que le proton est lié à l'oxygène et non au sélénium. Nous observons des bandes dues à des groupements OH assez fortement liés. Nous attribuons quelques bandes aux vibrations de valence et de déformation de Se-O.

c) *Pyrosélénites. Ion $\text{Se}_2\text{O}_5^{--}$.* — Nous faisons l'hypothèse d'une structure spatiale $\text{O}_2\text{Se-O-SeO}_2$ (symétrie C_{2v} , pont Se-O-Se), et attribuons les vibrations de valence et de déformation du groupement SeO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. W. G. WYCKOFF. — *Crystal Structures*, vol. 1.
- (2) C. SCHAEFER et M. SCHUBERT. — *Z. Phys.*, 1922, **7**, 201.
- (3) G. LASKI. — *Z. Kristal*, 1927, **65**, 607.
- (4) M. PARODI. — *C. R.*, 1937, **205**, 607.
- (5) N. DUVEAU. — *D. E. P.*, Paris, 1942.
- (6) A. K. RAMDAS. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1952, **35 A**, 249, **36 A**, 55, 60; 1953, **37 A**, 451.
- (7) F. A. MILLER et C. H. WILKINS. — *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1253.
- (8) R. G. DICKINSON et R. T. DILLON. — *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 1929, **15**, 334.
- (9) A. SILVEIRA. — *C. R.*, 1933, **197**, 1035.
- (10) S. T. SHEN, Y. T. YAO et T. Y. WU. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 235.
- (11) C. S. VENKATESWARAN. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1938, **7**, 144.
- (12) P. DAURE. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 375.
- (13) C. SCHAEFER, F. MATOSSI et H. ADERHOLD. — *Z. Phys.*, 1930, **65**, 289.
- (14) P. KRISNAMURTI. — *Ind. J. Phys.*, 1930, **5**, 633.
- (15) M. ROLLA. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1939, **69**, 779.
- (16) A. ROUSSET, J. LAVAL et R. LOCHET. — *C. R.*, 1943, **216**, 886.
- (17) H. SIEBERT. — *Z. anorg. Chem.*, 1954, **275**, 225.
- (18) L. COUTURE et J.-P. MATHIEU. — *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 521.
- (19) H. POULET. — *Ann. Phys.*, 1955, **10**, 908.
- (20) R. W. G. WYCKOFF. — *Crystal Structures*, vol. 1.
- (21) C. SCHAEFER et F. MATOSSI. — *Das ultrarote Spektrum*, 1930.
- (22) J. W. ELLIS. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 693.
- (23) C. H. MAC GILLAVRY et C. L. P. VAN ECK. — *Rec. trav. chim.*, 1943, **62**, 729.
- I. NARAY-SZABO et J. NEUGEBAUER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1280.
- (24) W. H. ZACHARIASEN et F. A. BARTA. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1626.
- (25) C. S. VENKATESWARAN. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1935, **2 A**, 119.
- (26) W. H. ZACHARIASEN et H. E. BUCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1925, **37**, 193.
- G. HÄGG. — *Z. phys. Chem.*, 1932, B **18**, 199.
- (27) H. NISI. — *Jap. Journ. of Phys.*, 1929, **5**, 119.
- (28) P. FADDA. — *Nuovo Cimento*, 1932, **9**, 168.
- (29) J. GUPTA et M. PRASAD GUHA. — *Proc. Nat. Inst. Sci.*, India, 1941, **7**, 267.
- (30) J. C. EVANS et H. J. BERNSTEIN. — *Can. J. Chem.*, 1955, **33**, 1270.
- (31) A. SIMON et K. WALDMANN. — *Z. phys. Chem.*, 1955, **204**, 235.
- (32) A. SIMON et K. WALDMANN. — *Z. anorg. Chem.*, 1955, **281**, 113, 135; 1956, **284**, 36, 47; 1956, **283**, 359.
- (33) A. SIMON et H. KRIEGSMANN. — *Z. phys. Chem.*, 1955, **204**, 369; *Chem. Ber.*, 1956, **89**, 2442.
- (34) A. SIMON, H. KRIEGSMANN et H. DUTZ. — *Chem. Ber.*, 1956, **89**, 1718.
- (35) P. MONDAIN-MONVAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 97-103.
- (36) W. H. ZACHARIASEN. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 113, 923.
- (37) O. STELLING. — *Dissert. Lund.*, 1927.

- (38) A. SIMON, K. WALDMANN et E. STEGER. — *Z. anorg. Chem.*, 1956, **288**, 131.
- (39) J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. MORIN et J. MORANDAT. — *C. R.*, 1959, **249**, 2681.
- (40) A. F. WELLS et M. BAILEY. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1282.
- (41) G. GATTOW. — *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 377.
- (42) C. S. VENKATESWARAN. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1936, A **3**, 533; **4**, 178.
- (43) A. HILGER. — *J. Chem. Soc.*, 1875, **28**, 533.
- (44) M. BOUTZOUREANO. — *Ann. Chim. Phys.*, 1889, **48**, 289.
- (45) L. F. NILSON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1875, **23**, 353.
- (46) J. J. BERZELIUS. — *Ann. Chim. Phys.*, 1818, **9**, 160, 225, 337; 1822, **20**, 34, 113, 225.
- (47) J. L. NEAL et C. R. MAC CROSKY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 911.
- (48) M. BOUTZOUREANO. — *Bull. Soc. Chim.*, 1887, **48**, 609.
- (49) A. CLAASSENS. — *Z. anal. Chem.*, 1939, **417**, 252.
- (50) V. LENHER et E. J. WECHTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1522.
- (51) P. PRINGSHEIM et M. YOST. — *Z. Phys.*, 1929, **58**, 1-6.
- (52) R. PAETZOLD. — *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 465.
- (53) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1956, **242**, 2922.
- (54) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1959, **249**, 236; 22^e Congrès du G. A. M. S., 1959.
- (55) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1960, **250**, 1232.
- (56) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1957, **244**, 2704; 20^e Congrès du G. A. M. S., 1957.
- (57) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1960, **250**, 2347.
- (58) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1958, **247**, 1108.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

État métamicté.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 juin 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

